



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Piezoimpedancia de fibras de nanotubos de carbono y su
implementación en el sensado del proceso de polimerización de
resinas termofijas

Tesis que presenta

RAÚL ARMANDO PECH PISTÉ

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS
(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, México (Noviembre 2021)

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



I. F. Raúl Armando Pech Pisté

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Raúl Armando Pech Pisté** titulado **“Piezoimpedancia de fibras de nanotubos de carbono y su implementación en el sensado del proceso de polimerización de resinas termofijas”**, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en Materiales Compuestos y Nanomateriales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del **Dr. Francis Avilés Cetina**, y codirección del **Dr. Jandro L. Abot** (*The Catholic University of America*). El trabajo pertenece al Programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 15 de noviembre de 2021.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada No. 747990 (CVU 955532).

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y a la Unidad de Materiales por el acceso a equipos y laboratorios necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A la Oficina Naval Global de Investigación (ONRG) por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto N62909-19-2119, a cargo del Dr. Francis Avilés Cetina.

A los profesores del posgrado en Materiales Poliméricos por la formación académica brindada durante mis estudios de posgrado.

A mi director de tesis, Dr. Francis Avilés Cetina por la confianza brindada a través de los años, por su asesoría en este trabajo de tesis, por su ayuda y consejos que me han permitido crecer como persona y como profesional.

A mi codirector de tesis, Dr. Jandro Abot por su disponibilidad y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A los demás miembros del comité tutorial y revisores de tesis, Dr. Pedro Iván González Chi, Dr. Andrés Iván Oliva Avilés, Dr. Juan José Vilatela y Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez por sus valiosos comentarios y observaciones, los cuales enriquecieron y aumentaron la calidad de este trabajo de tesis.

Al Ing. Miguel Ángel Rivero Ayala por el apoyo técnico durante el desarrollo de este trabajo, al Ing. Samuel Flores por el diseño y construcción del marco de deformación usado en los experimentos de espectroscopía Raman. Al Dr. Hugo Escalante Carrillo por su apoyo y asesoría en las caracterizaciones de termogravimetría y análisis mecánico dinámico.

Al I. Q. Santiago Duarte Aranda por las micrografías electrónicas de barrido y a la I. Q. Rossana Vargas Coronado por su disponibilidad, y paciencia en los experimentos de espectroscopía Raman.

Al M.C. César Pérez Aranda por su apoyo y asesoría en los experimentos de espectroscopía Raman.

Al M. C. Abraham Balam por su invaluable amistad, y asesoría durante mi estancia en el CICY.

A la I.F. Gabriela Uribe Riestra por su ayuda y asesoría en el análisis técnico del trabajo de tesis.

A todo el grupo de trabajo del Dr. Francis Avilés por su amistad, asesoría y ayuda brindada en este trabajo.

A mis compañeros de generación, por su apoyo y amistad.

DEDICATORIA

A mis padres, Luis Pech y Landy Pisté, por creer en mí, por su comprensión, por su paciencia y su apoyo incondicional. Por todo su esfuerzo y sacrificio, que hoy me permiten estar aquí. A mis hermanos, Landy y Luis, por su apoyo, su compañía y las noches de desvelos compartidas.

A Gaby Uribe, mi compañera en este viaje, por su motivación, por su apoyo y su cariño. Por siempre impulsarme a superarme, a encontrar la mejor versión de mí. Por ser y estar, día y noche, sin importar nada más.

A Alexis Sabido y Geovanny Ayora, por su ayuda incondicional, pero sobre todo por su amistad que ha perdurado por más de 7 años.

A todos ellos, gracias.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIA	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS.....	3
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	4
1.1. Fibras hiladas de nanotubos de carbono	4
1.1.1. Nanotubos de carbono	4
1.1.2. Síntesis y métodos de producción	4
1.1.3. Propiedades morfológicas, mecánicas y eléctricas.....	6
1.1.4. Piezorresistividad en fibras hiladas de nanotubos de carbono.....	10
1.2. Esfuerzos residuales en materiales compuestos de matriz termofija.....	12
1.2.1. Proceso de entrecruzamiento de resinas vinil éster	12
1.2.2. Formación de esfuerzos residuales	13
1.3. Técnicas de medición de esfuerzos residuales en materiales compuestos	14
1.3.1. Técnicas convencionales	14
1.3.2. Espectroscopía Raman.....	16
1.3.3. Señal eléctrica de estructuras de carbono	20
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
2.1. Esquema general del trabajo	25
2.2. Materiales	26
2.3. Caracterización morfológica de fibras hiladas de nanotubos de carbono	26
2.3.1. Microscopia electrónica de barrido	26
2.3.2. Determinación de la distribución de diámetros	27

2.3.3. Densidad lineal y porosidad	28
2.4. Caracterización fisicoquímica de fibras hiladas de nanotubos de carbono	29
2.4.1. Análisis termogravimétrico	29
2.4.2. Espectroscopía Raman.....	29
2.5. Caracterización mecánica y electromecánica de fibras hiladas de nanotubos de carbono.....	31
2.5.1. Caracterización mecánica a tensión uniaxial	31
2.5.2. Análisis mecánico dinámico	32
2.5.3. Caracterización eléctrica en corriente directa.....	33
2.5.4. Caracterización eléctrica en corriente alterna.....	34
2.5.5. Caracterización piezorresistiva y de piezoimpedancia a tensión uniaxial	36
2.6. Monitoreo del proceso de polimerización de una resina termofija usando fibras hiladas de nanotubos de carbono.....	37
2.6.1. Monitoreo del proceso de polimerización mediante la señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono y espectroscopía Raman.....	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	39
3.1. Propiedades morfológicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono	39
3.1.1. Distribución estadística de diámetros	39
3.1.2. Densidad lineal y porosidad	41
3.2. Propiedades fisicoquímicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono	42
3.2.1. Análisis termogravimétrico	42
3.2.2. Análisis por espectroscopía Raman.....	44
3.3. Propiedades termo-mecánicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono	47
3.3.1. Respuesta mecánica a tensión uniaxial.....	47
3.3.2. Respuesta mecánica dinámica	50
3.4. Conductividad eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono en corriente directa y corriente alterna.....	54
3.4.1. Respuesta eléctrica ante corriente directa.....	54
3.4.2. Respuesta eléctrica ante corriente alterna.....	55
3.5. Propiedades electromecánicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono a tensión uniaxial.....	58

3.5.1. Respuesta piezorresistiva.....	58
3.5.2. Respuesta de piezoimpedancia	59
3.5.3. Correlación de la deformación con el corrimiento de las bandas del espectro Raman y la señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono en corriente directa y alterna .	64
3.6. Monitoreo del proceso de polimerización en materiales compuestos modelo mediante señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono y espectroscopía Raman ..	67
3.6.1. Monitoreo del proceso de polimerización mediante señal eléctrica.....	67
CONCLUSIONES	75
APÉNDICES.....	80
Apéndice A. Análisis estadístico de la distribución de diámetros de fibras de nanotubos de carbono	80
Apéndice B. Efecto de la humedad en la distribución de diámetros de fibras de nanotubos de carbono.....	83
Apéndice C. Desplazamiento de banda Raman como función de la deformación en sistema modelo (Fibra de Twaron).....	84
REFERENCIAS	86

LISTA DE FIGURAS

Introducción

Figura 1 Esquematación de posibles defectos inducidos en estructuras durante el entrecruzamiento de la resina termofija. Adaptado de [13].	2
--	---

Capítulo 1

Figura 1.1 Micrografías de FNTCs sintetizadas por hilado en seco. a) Extracción de NTCs de un bosque de NTCs, b) proceso de hilado de los NTCs. Adaptado de [36].	6
Figura 1.2 Efecto del ángulo de hilado en la respuesta piezorresistiva de las FNTCs. a) Inicio de las curvas piezorresistivas para FNTCs con diferentes ángulos de hilado, b) curvas piezorresistivas para FNTCs en todo el intervalo de deformación. Adaptado de [5].	11
Figura 1.3 Diagrama del cambio volumétrico de una resina termofija durante el proceso de entrecruzamiento. Adaptado de [11].	14
Figura 1.4 Espectro Raman para monofilamentos de fibra de aramida. a) Kevlar, b) Twaron. Adaptado de [62].	18
Figura 1.5 Desplazamiento de la posición de la banda Raman ubicada a 1610 cm^{-1} . a) Kevlar, b) Twaron. Adaptado de [62].	18
Figura 1.6 Cambio fraccional de resistencia eléctrica del buckypaper durante el proceso de entrecruzamiento de una matriz epóxica. Adaptado de [70].	22

Capítulo 2

Figura 2.1 Esquema general del trabajo.	25
Figura 2.2 Sistema experimental usado para obtener la curva de calibración de los desplazamientos de las bandas Raman de las fibras (FNTCs y Twaron) como función de la deformación aplicada.	30
Figura 2.3 Esquema instrumental de la prueba de tensión y longitudes ensayadas para el cálculo de la flexibilidad del sistema. Dimensiones en mm.	31
Figura 2.4 Esquema instrumental para la caracterización mecánica dinámica. Dimensiones en mm.	32
Figura 2.5 Esquema de fuerzas aplicadas durante el análisis mecánico dinámico.	33

Figura 2.6 Caracterización eléctrica de las FNTCs individuales.	34
Figura 2.7 Circuito eléctrico equivalente de resistencia (R) y capacitor (C) en paralelo propuesto para describir el comportamiento eléctrico de las FNTCs en AC.	35
Figura 2.8. Esquema instrumental usado para las mediciones de piezorresistencia (lado izquierdo, líneas punteadas rojas) y de piezoimpedancia (lado derecho, líneas punteadas azules) de FNTCs.	36
Figura 2.9 Esquema instrumental para mediciones eléctricas de FNTCs durante el curado de RVE. Dimensiones en mm.	38

Capítulo 3

Figura 3.1 Mediciones de diámetro en la sección longitudinal de FNTCs a partir de imágenes SEM.	39
Figura 3.2 Histogramas de distribución de diámetros con curvas de ajuste de las tres funciones de distribución con menor valor de AD.	40
Figura 3.3 Valores promedio de masa para diferentes longitudes de FNTCs con su ajuste lineal.	41
Figura 3.4 Termograma TGA y DTGA de una muestra representativa de FNTC.	43
Figura 3.5 Espectro Raman de las FNTCs. a) Análisis de punto, b) análisis de línea en la región central de la FNTC.	44
Figura 3.6 Desplazamiento de la banda D de las FNTCs en función de la deformación aplicada.	46
Figura 3.7 Carga (P) vs desplazamiento (ΔL_g) para tres longitudes de FNTCs.	47
Figura 3.8 Flexibilidad aparente para diferentes longitudes de FNTCs.	49
Figura 3.9 Termograma de DMA de FNTCs en función de la temperatura.	50
Figura 3.10 Termograma de DMA de FNTCs después del tratamiento de secado en función de la temperatura.	52
Figura 3.11 DMA a tensión de FNTCs en función de la frecuencia.	53
Figura 3.12 Resistencia eléctrica de tres muestras de FNTCs con sus respectivos valores de RSR.	54
Figura 3.13 Respuesta eléctrica de FNTCs ante corriente alterna como función de la frecuencia. a) Módulo de impedancia ($ Z $), b) ángulo de fase (θ).	55

Figura 3.14 Valores promedio de $ Z $ y θ en barrido de frecuencias con sus respectivas curvas de ajuste al modelo de circuito RC en paralelo.	56
Figura 3.15 Respuesta piezorresistiva de las FNTCs. a) $\Delta R/R_0$ en función de ε , b) $\Delta R/R_0$ en función del esfuerzo específico.	58
Figura 3.16 Respuesta electromecánica en AC ante deformación (piezoimpedancia) para tres frecuencias. a) Cambio fraccional de módulo de impedancia, b) cambio fraccional de ángulo de fase.	60
Figura 3.17 Barrido de frecuencia eléctrica como función de la deformación unitaria. a) $ Z $, b) θ	62
Figura 3.18 Valores de ajuste R y C en función de la deformación unitaria aplicada.	63
Figura 3.19 Respuesta eléctrica en DC acoplada con espectroscopía Raman. a) $\Delta R/R_0$ en función del tiempo, b) $\Delta R/R_0$ y desplazamiento de la banda D en función de la deformación, c) progresión de daño in situ en FNTCs al aplicar deformación.	65
Figura 3.20 Respuesta eléctrica en AC acoplada con espectroscopía Raman. a) $\Delta Z / Z_0 $, $\Delta\theta/\theta_0$ y desplazamiento de la banda D en función de la deformación, b) $\Delta Z / Z_0 $ y $\Delta\theta/\theta_0$ en función del tiempo.	67
Figura 3.21 Medición simultánea de la resistencia eléctrica y la temperatura durante el proceso de entrecruzamiento de la RVE para diferentes concentraciones de MEKP. a) 0.3 % p/p, b) 0.6 % p/p, c) 0.9 % p/p, d) comparación de la señal eléctrica para las tres concentraciones.	68
Figura 3.22 Medición simultánea de la resistencia eléctrica y la temperatura durante el proceso de entrecruzamiento de la RVE para diferentes concentraciones de MEKP. a) 0.3 % p/p, b) 0.6 % p/p, c) 0.9 % p/p, d) comparación de $\Delta Z / Z_0 $, e) comparación de $\Delta\theta/\theta_0$	70
Figura 3.23 Monitoreo de la polimerización de la RVE mediante señal eléctrica de FNTCs y espectroscopía Raman. a) Corriente directa, b) corriente alterna.	73

Apéndice A

Figura A.1 Análisis estadístico de la distribución de diámetros del lote A de FNTC. a) Mediciones de diámetro en la sección longitudinal de la fibra, b) histograma de distribución de diámetros con curvas de ajuste de las funciones de distribución con menor valor de AD.	81
---	----

Apéndice B

Figura B.1 Comparación de diámetros de fibras de nanotubos de carbono sin secar (barras) y con tratamiento de secado (triángulos azules).....	83
---	----

Apéndice C

Figura C.1 Espectro Raman de fibra de aramida (Twaron). a) Análisis de punto con bandas características, b) análisis de línea sobre una longitud de 5 μm	84
Figura C.2 Correlación del espectro Raman con la deformación de la fibra de Twaron. a) Desplazamiento de la banda 1610 cm^{-1} , b) desplazamiento de la banda en función de la deformación aplicada.....	85

LISTA DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1 Propiedades físicas de FNTCs para diferentes métodos de hilado.....	7
---	---

Capítulo 3

Tabla 3.1 Momentos estadísticos y diferencias porcentuales con respecto a la media, mediana y moda estadística de las distribuciones evaluadas.	40
Tabla 3.2 Valores reportados de densidad lineal, porosidad y diámetro de diferentes FNTCs.	42
Tabla 3.3 Características Raman de las FNTCs.	45
Tabla 3.4 Propiedades mecánicas a tensión uniaxial de FNTCs.	48
Tabla 3.5 Propiedades eléctricas de FNTCs hiladas en seco.	55
Tabla 3.6 Factores de sensibilidad eléctrica a la deformación para piezoimpedancia y piezorresistencia.	61

Apéndices

Apéndice A

Tabla A.1 Función de densidad de probabilidad y momentos de las distribuciones evaluadas.	80
Tabla A.2 Valor crítico, valor AD, y parámetros descriptivos de las distribuciones evaluadas. ...	81
Tabla A.3 Momentos estadísticos y diferencias porcentuales con respecto a la media, mediana y moda estadística de las distribuciones evaluadas.	82

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades morfológicas, fisicoquímicas, mecánicas, eléctricas y electromecánicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono (FNTCs), obteniéndose una densidad lineal de 0.42 tex y una porosidad nominal de 0.53. Mediante espectroscopía Raman se encontró que la FNTC exhibe una composición química uniforme, así como cierta variabilidad estructural en su largo. La banda *D* del espectro Raman ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) exhibió un desplazamiento hacia menores números de onda al aplicar deformación, con una pendiente de $0.28 \text{ cm}^{-1}/\%$. Esta baja sensibilidad fue atribuida a que la respuesta mecánica se encuentra gobernada por rearrreglos estructurales, y en menor medida por la deformación de los enlaces C-C de los nanotubos de carbono que conforman la FNTC. De la caracterización mecánica a tensión se determinó que el cálculo del módulo elástico con base en la deformación unitaria obtenida a partir del desplazamiento del cabezal puede generar errores de hasta el 54 % respecto al valor real del módulo elástico. Asimismo, se encontró que el comportamiento eléctrico de las FNTCs a bajas frecuencias está dominado por la componente resistiva, mientras que a altas frecuencias existe una contribución capacitiva. Esto puede deberse a la estructura jerárquica de la fibra, en la cual la porosidad y los filamentos de nanotubos de carbono forman microcapacitores. La respuesta piezorresistiva presentó una tendencia lineal con factor de sensibilidad de 0.25 para valores de deformación menores a 2 %. En corriente alterna, el módulo de impedancia presentó una sensibilidad eléctrica positiva, con un valor máximo de 0.33 para una frecuencia de 100 kHz; el ángulo de fase presentó sensibilidades muy bajas, entre -0.01 y 0.06. Al utilizar estas FNTCs para el monitoreo del proceso de entrecruzamiento de una resina vinil éster se observó que la fibra presentó una disminución inicial de resistencia e impedancia al contacto con la resina, debido probablemente a la presencia de radicales libres que funcionan como donadores de electrones. A medida que los radicales son consumidos y la resina alcanza el punto de gel se observó un incremento de la impedancia (y resistencia), el cual se asocia con el aumento de la constante dieléctrica del material que ocupa la porosidad de la fibra. Las bandas Raman de la FNTC no presentaron corrimientos significativos durante el proceso de entrecruzamiento de la resina, debido a la baja deformación de los enlaces C-C. Sin embargo, la respuesta eléctrica es capaz de sensor dichos cambios. Por lo tanto, la señal eléctrica de las FNTCs, debido a su porosidad, presenta gran potencial para el monitoreo del proceso de entrecruzamiento de resinas termofijas.

ABSTRACT

The morphological, physicochemical, mechanical, electrical, and electromechanical properties of spun carbon nanotube yarns (FNTCs) were studied, exhibiting a linear density of 0.42 tex and a nominal porosity of 0.53. Raman spectroscopy shows that the FNTC exhibits a uniform chemical composition, as well as some structural variability through its length. After deformation the *D* band of the Raman spectrum ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) exhibited a shift towards lower wave numbers, with a slope of $0.28\text{ cm}^{-1}/\%$. This low sensitivity suggests that the mechanical response is governed by structural rearrangements, and to a lesser extent by stretching of the C-C bonds of the carbon nanotubes comprising the FNTC. From the mechanical testing under tension, it was determined that the calculation of the elastic modulus based on the strain obtained from the crosshead displacement yield errors up to 54 %. Likewise, it was found that the electrical behavior of the FNTCs at low frequencies is dominated by the resistive component, while at high frequencies there is a capacitive contribution. This may be due to the hierarchical structure of the fiber, in which the porosity and the bundles of carbon nanotubes form microcapacitors. The piezoresistive response presented a linear trend with a sensitivity factor of 0.25 up to a strain value of 2 %. In alternating current, the impedance modulus presented a positive electrical sensitivity, with a maximum value of 0.33 for a frequency of 100 kHz. The phase angle presented very low sensitivities, between -0.01 and 0.06. When using FNTCs to monitor the curing of a vinyl ester resin, it was observed that the fiber presented an initial decrease in electrical resistance and impedance right after pouring the resin, probably due to the presence of free radicals that function as electron donors. As the radicals are consumed and the resin reaches the gel point, an increase in impedance (and resistance) was observed. The Raman bands of the FNTC do not show significant shifting during the resin curing process, due to the low deformation of the C-C bonds. However, the electrical response can sense these changes. Therefore, the electrical response of the FNTCs, due to its porosity, presents immense potential for monitoring the curing process of thermoset resins.

INTRODUCCIÓN

El creciente desarrollo tecnológico ha permitido el surgimiento de fibras hiladas de nanotubos de carbono (FNNTCs). Estas son materiales jerárquicos que constan de arreglos alineados de nanotubos de carbono (NNTCs) entrelazados para formar una fibra continua [1]. Estas fibras poseen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, derivadas de los NNTCs que las constituyen. Al igual que los materiales basados en NNTCs, estas fibras poseen propiedades piezorresistivas que las hacen candidatas para su uso como sensores *in situ* en el monitoreo de daño en materiales compuestos. El efecto piezorresistivo de las FNNTCs es diferente al presentado por los NNTCs, ya que su respuesta está dominada por cambios geométricos y conformacionales más que por modificaciones en los enlaces atómicos carbono-carbono [2–5]. Este fenómeno electromecánico en corriente eléctrica alterna se denomina piezoimpedancia, el cual no ha sido estudiado con la misma profundidad que la piezorresistividad. En materiales compuestos con NNTCs dispersos en una matriz polimérica, se hipotetiza que la piezoimpedancia podría ser más sensible a la deformación que la piezorresistencia, ya que además de la contribución de la resistencia eléctrica, la primera considera la de la reactancia [6]. Sin embargo, hasta la fecha, no se han encontrado reportes de la respuesta de piezoimpedancia de las FNNTCs, ni estudios que comparen la respuesta electromecánica de FNNTCs en corriente directa respecto a la de corriente alterna.

Por otra parte, ha incrementado el uso de materiales compuestos poliméricos termofijos en aplicaciones estructurales que soportan alta carga mecánica debido a sus elevadas propiedades específicas (alta rigidez contra bajo peso) [7]. No obstante, estos materiales aún presentan limitantes en su manufactura, ya que durante el entrecruzamiento se generan esfuerzos residuales como resultado de los cambios volumétricos producidos por gradientes de temperatura y la contracción química de las cadenas poliméricas [8,9]. Estos efectos pueden causar distorsiones dimensionales, e inducir fallas como grietas o delaminaciones [10–13]; por lo tanto, es de interés medir los esfuerzos residuales inducidos durante la fabricación antes de que la pieza entre en servicio para evitar posibles fallas prematuras (Fig. 1). La medición de estos esfuerzos residuales emplea métodos experimentales destructivos (perforado, corte y método de contorno) y no destructivos (difracción de rayos X, fotoelasticidad, y sensores embebidos) [13,14]. Sin embargo, estas metodologías consumen gran tiempo y recursos en ensayos de prueba y error para la detección de estos esfuerzos [10].

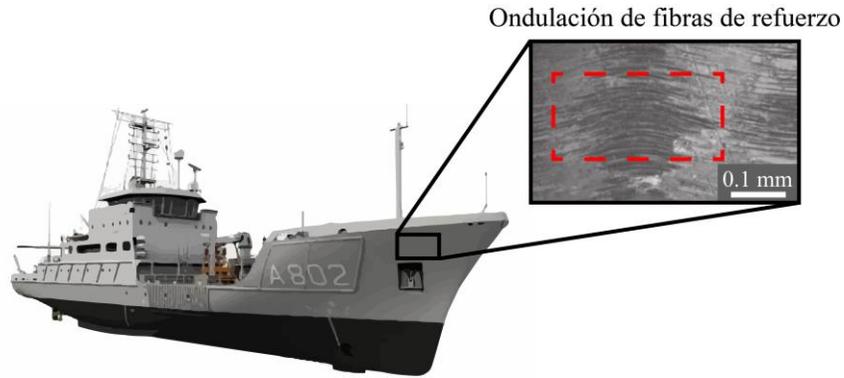


Figura 1 Esquematización de posibles defectos inducidos en estructuras durante el entrecruzamiento de la resina termofija. Adaptado de [13].

Una alternativa para monitorear estos esfuerzos sugiere incorporar refuerzos electroconductores en una matriz polimérica, y medir su respuesta eléctrica, la cual se modifica por los esfuerzos y deformaciones inducidos en el material [13,15]. Las primeras aproximaciones de esta técnica en materiales compuestos se realizó con fibras de carbono (FC) en matrices eléctricamente aislantes [16–18]. Sin embargo, la estructura superficial de las FCs no permite la infiltración del polímero y la interfase fibra/matriz puede ser débil, lo que dificulta la transferencia de carga entre la fibra y la matriz [1]. Asimismo, la sensibilidad de la respuesta eléctrica de las FCs a los esfuerzos generados durante el proceso de entrecruzamiento disminuye por la poca absorción de la matriz. En este aspecto, la estructura jerárquica porosa de la FNTC posee mejores características para monitorear los esfuerzos residuales generados durante la polimerización de matrices termofijas.

El presente trabajo consistió en la caracterización sistemática de las propiedades morfológicas, fisicoquímicas y electromecánicas de FNTCs para entender mejor la relación estructura-propiedad y evaluar su implementación como sensor de esfuerzos residuales durante el entrecruzamiento de resinas termofijas. Se caracterizó fisicoquímicamente la fibra mediante microscopía electrónica de barrido, mediciones de densidad lineal, espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico y análisis mecánico dinámico. Para la caracterización electromecánica de las FNTCs, estas fueron sometidas a ensayos de tensión uniaxial mientras se monitoreo su respuesta eléctrica en corriente directa y en corriente alterna. Posteriormente, se realizó el monitoreo *in situ* de la resistencia eléctrica (en corriente alterna y directa) de las FNTCs durante el proceso de entrecruzamiento de una resina vinil éster, y se correlacionó los cambios en la señal eléctrica con los fenómenos que ocurren durante la polimerización de resina. Asimismo, se usó la espectroscopía Raman para determinar los desplazamientos en el número de onda de las bandas como función de deformación a tensión axial, así como durante el proceso de entrecruzamiento de la resina.

HIPÓTESIS

El conocimiento de las relaciones estructura-propiedad de la fibra de nanotubos de carbono permitirá comprender la respuesta eléctrica de estas en corriente directa y alterna ante estímulos mecánicos, y correlacionar dicha respuesta con los esfuerzos residuales generados durante el proceso de entrecruzamiento de polímeros termofijos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Investigar y comparar la piezoimpedancia y piezorresistencia de fibras de nanotubos de carbono y separar las componentes inductiva, capacitiva y resistiva de su respuesta eléctrica ante una señal de corriente alterna, y evaluar su aplicación para el monitoreo de esfuerzos residuales generados durante el proceso de entrecruzamiento de una resina vinil éster.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicoquímicamente la fibra de nanotubos de carbono, mediante espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido.
- Caracterizar la respuesta mecánica y termo-mecánica de fibras de nanotubos de carbono individuales al someterlas a tensión uniaxial monotónica hasta falla, y ensayos mecánicos dinámicos.
- Obtener la respuesta eléctrica de las fibras de nanotubos de carbono a la deformación tanto en corriente directa (piezorresistividad) como en corriente alterna (piezoimpedancia).
- Determinar la contribución de la resistencia, capacitancia e inductancia en la señal de piezoimpedancia de fibras de nanotubos de carbono cargadas mecánicamente, al evaluar diferentes modelos que se ajusten a la respuesta en frecuencia.
- Determinar la relación entre la deformación de las fibras de nanotubos de carbono, el corrimiento en el espectro Raman de estas, y los cambios en su resistencia eléctrica.
- Monitorear el proceso de entrecruzamiento de una resina termofija mediante la medición *in situ* de la impedancia eléctrica, la resistencia eléctrica y el corrimiento Raman.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Fibras hiladas de nanotubos de carbono

1.1.1. Nanotubos de carbono

Desde su descubrimiento en 1991, los nanotubos de carbono (NTCs) han captado la atención de la comunidad científica debido a sus sobresalientes propiedades físicas, provistas por los enlaces covalentes carbono-carbono (C-C) con hibridación sp^2 que los conforman [19,20]. Los NTCs se pueden clasificar en nanotubos de carbono de pared simple (NTCPSs) y en nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPMs) [20]. Los NTCPSs presentan módulos elásticos de 0.32-1.47 TPa y resistencias a la tensión de 13-52 GPa mientras que los NTCPMs exhiben módulos elásticos de 0.61-1.80 TPa y resistencias a la tensión de 11-63 GPa [19,21,22]. Asimismo, estas estructuras presentan excelentes conductividades eléctricas (de 10^2 - 10^6 S/cm para NTCPSs y de 10^3 - 10^5 S/cm para NTCPMs) y térmicas (de ~ 3500 W/m·K para NTCPSs y de ~ 3000 W/m·K para NTCPMs) [20,23,24]. De igual forma, se ha reportado que los NTCs exhiben propiedades acopladas: la variación de la resistencia eléctrica como función de la deformación (piezorresistividad) o la temperatura (termorresistividad). Estas propiedades han motivado su inclusión en diversas matrices poliméricas con el fin de desarrollar materiales compuestos multifuncionales cuyas propiedades superen las propiedades de los materiales de ingeniería actuales [25–27]. Sin embargo, el desarrollo de estructuras que aprovechen las propiedades de los NTCs se ha visto limitada por la ineficiente dispersión y alineamiento de los NTCs, así como a la falta de condiciones óptimas en la interfase NTC/matriz que promueva una adecuada transferencia de propiedades [25,26]. Como alternativa, se ha sugerido el uso de los NTCs como bloques de construcción para su ensamblaje en estructuras macroscópicas jerárquicas como películas, geles, esponjas, y fibras, entre otros [28,29]. Dentro de estos ensamblajes destacan las fibras de nanotubos de carbono (FNTCs), las cuales son arreglos continuos de NTCs con alineamiento preferencial en la dirección del hilado [27,30]. Estas fibras presentan muy baja densidad, alta conductividad eléctrica y térmica, así como alto módulo elástico y resistencia a la tensión. Entre sus potenciales aplicaciones se encuentran el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles, músculos artificiales, supercapacitores, baterías, actuadores y sensores de deformación y/o temperatura [31,32].

1.1.2. Síntesis y métodos de producción

Las FNTCs pueden ser producidas por tres métodos típicos: hilado en húmedo a partir de una dispersión cristalina o polimérica [26,33,34], hilado en seco desde un arreglo de NTCs alineados

[25,35,36], o mediante hilado directo desde el estado gaseoso durante el crecimiento de NTCs por depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [37,38].

El primer método para producir FNTCs fue el hilado en húmedo, el cual es un método escalable a nivel industrial y similar al usado para obtener fibras de polímeros de cadena rígida como el politereftalato de parafenilo, y las fibras de ingeniería como el Kevlar o el Zylon [1,26,34]. En este método, los NTCs se dispersan en surfactantes u otros disolventes que evitan su aglomeramiento ocasionado por las fuerzas de van der Waals entre los NTCs [33,34,39]. La suspensión de NTCs se inyecta en un recipiente con una solución de poli(alcohol vinílico) con un flujo rotatorio que induce un grado de alineamiento de los NTCs [33]. Esta solución polimérica propicia la coagulación de los NTCs, y la fibra de NTCs se obtiene al extraer el dispersante del recipiente [33,34,39]. Las fibras obtenidas por este método se caracterizan por tener una estructura con un alto grado de alineamiento, un empaquetamiento de NTCs relativamente denso (baja porosidad) y por ser fácilmente procesables, ya que pueden ser hiladas a partir de NTCs comerciales [1]. Sin embargo, una de las mayores desventajas de este método es la dificultad para dispersar NTCs a altas concentraciones con una alineación y coagulación efectiva, ya que la alta razón de aspecto de los NTCs propicia su aglomeración [39]. Una variación de este método emplea ácidos como disolvente y agua como coagulante, evitando el uso de surfactantes para la dispersión de NTCs y de un polímero para la coagulación [34]. Por su parte, el método de hilado en seco consiste en la producción de FNTCs a partir de arreglos verticales de NTCs alineados (también llamados bosques), crecidos en un sustrato plano recubierto con un catalizador de hierro mediante CVD [1,20,39]. Posteriormente, los NTCs son hilados desde la pared lateral de dicho arreglo, tomando ventaja de las interacciones de van der Waals entre ellos [39]. La primera hipótesis sobre el proceso del hilado en seco visualizaba a los NTCs como elementos conectados únicamente en los extremos, que al ser jalados, se extraían uno a uno de forma lineal [39]. Sin embargo, estudios posteriores demostraron que la conformación de las FNTCs por este método ocurre debido a que los NTCs se encuentran interconectados en múltiples posiciones; cuando un NTC se extrae en la dirección del hilado, la red de NTCs se densifica y jala consigo a los NTCs contiguos (Fig. 1.1) [20,39].

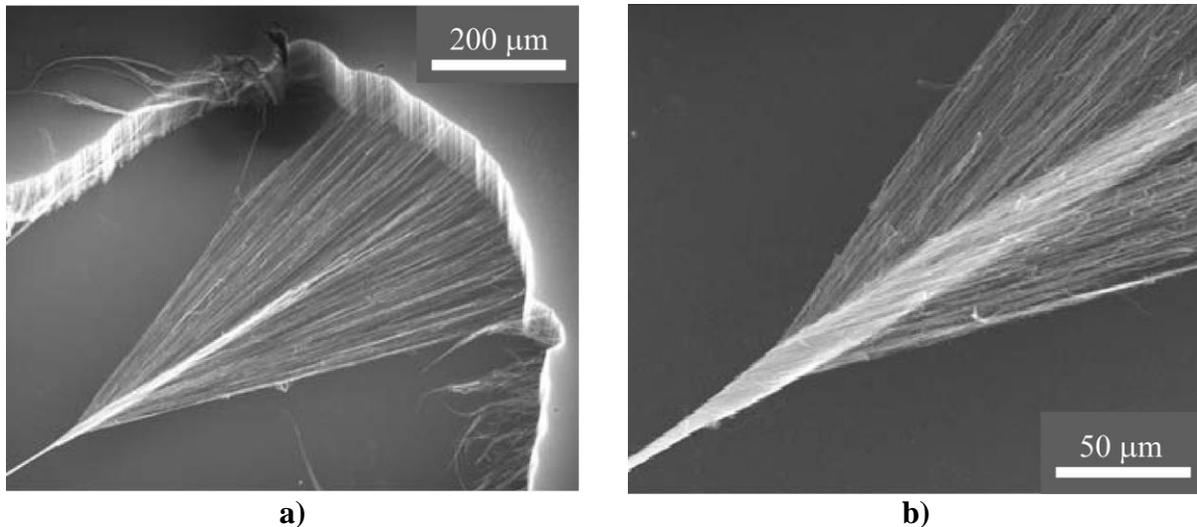


Figura 1.1 Micrografías de FNTCs sintetizadas por hilado en seco. a) Extracción de NTCs de un bosque de NTCs, b) proceso de hilado de los NTCs. Adaptado de [36].

Sin embargo, no todos los arreglos de NTCs pueden ser hilados en fibras, ya que la capacidad de hilado depende de las interacciones NTC-NTC y NTC-sustrato, de los enredos de NTCs, así como de la longitud, diámetro y dispersión de los NTCs en el arreglo o “bosque” [20,39]. Desde los primeros reportes de este método, se han realizado variaciones tales como el aumento del ángulo de hilado, la contracción por líquidos o la infiltración de polímeros en la fibra para optimizar el proceso de hilado y mejorar las propiedades físicas de las FNTCs [20].

Finalmente, la fabricación de FNTCs por el método de un solo paso, también conocida como hilado directo, se basa en el hilado continuo de un aerogel de NTCs desde la fase gaseosa durante el crecimiento de los NTCs mediante CVD [1,40]. En este proceso se mezcla un material precursor (una fuente de carbono con ferroceno añadido) con hidrógeno y se inyecta en la zona caliente de un horno de CVD, en el cual se forma un aerogel de NTCs. Posteriormente, este aerogel de NTCs es jalado continuamente fuera de la zona caliente del horno como fibra o película [20]. Las fibras obtenidas por este método poseen un mejor alineamiento y diámetros más pequeños que las producidas por los otros métodos debido a la alta velocidad de hilado [39].

1.1.3. Propiedades morfológicas, mecánicas y eléctricas

En la actualidad, las propiedades mecánicas de las FNTCs se determinan principalmente por la fricción y las fuerzas de interacción entre los NTCs y sus filamentos, más que por la resistencia intrínseca de los NTCs que las constituyen [20,39]. En la nanoescala, los factores que influyen en las propiedades mecánicas de las FNTCs son el diámetro, longitud, número de capas y

modificaciones superficiales de los NTCs constituyentes [20,39]. En la microescala, los principales factores son el arreglo y nivel de enredo de los NTCs, así como la transferencia de carga entre NTCs; mientras que en la macroescala se incluyen factores como el nivel de hilado, la densidad de empaquetamiento, el diámetro de la fibra y su proceso de síntesis [20,39]. Los valores reportados para la resistencia a la tensión, deformación última y módulo elástico de FNTCs obtenidas por diferentes métodos de hilado se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades físicas de FNTCs para diferentes métodos de hilado.

Método	Características		Propiedades				Referencia
	Densidad lineal (tex)	Diámetro (µm)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a tensión (GPa)	Deformación máxima (%)	Conductividad eléctrica (S/m)	
Hilado húmedo	-	50-100	9-212	0.09-1.20	0.30-1.90	1×10^3 - 5.5×10^6	[26,33,34,40]
Hilado seco	0.01-1.70	1-80	1.6-330	0.15-1.91	1-7	1.5×10^4 - 4.1×10^4	[36,39-43]
Hilado directo	0.02-0.92	7-500	10-300	0.10-1.25	-	1.4×10^5 - 8.3×10^5	[37-40]

Las propiedades de las fibras obtenidas por hilado en seco dependen fuertemente de la morfología de los arreglos de NTCs de donde son extraídos. Por ejemplo, Zhang *et al.* [25] compararon la influencia del largo de los NTCs en las propiedades mecánicas de FNTCs hiladas a partir de arreglos de NTCs con longitudes de 300, 500 y 650 µm. Ellos obtuvieron resistencias a la tensión de 0.32, 0.56 y 0.85 GPa respectivamente, demostrando la dependencia entre el largo de los NTCs y la resistencia a la tensión de las FNTCs. Esto fue atribuido a que NTCs más largos tienen más puntos de transferencia de carga en su superficie y reducen el número de terminaciones de NTCs en un filamento, las cuales pueden ser consideradas como zonas de introducción de defectos. Estos autores también observaron un incremento en las propiedades mecánicas de las FNTCs al aumentar el ángulo de hilado, debido a que la reducción del diámetro de la fibra propicia una mayor interacción entre los filamentos de NTCs. El aumento del ángulo de hilado ha demostrado ser un tratamiento efectivo para mejorar las propiedades mecánicas de FNTCs, ya que reduce los espacios vacíos entre filamentos de NTCs [39]. Al respecto, Anike *et al.* [5] estudiaron el efecto del ángulo de hilado en las propiedades mecánicas de FNTCs obtenidas por hilado en seco. Para ello, sometieron FNTCs con niveles de ángulo de hilado bajo (~15°), medio (~30°) y alto (~45°) a ensayos de tensión uniaxial. Los autores encontraron que el ángulo de hilado óptimo para las

FNTCs se encuentra entre 20-30° y que para altos valores de ángulo de hilado se presenta una disminución en la resistencia específica de las FNTCs. Cuando las fibras no tienen un ángulo de hilado pueden ser visualizadas como arreglos de NTCs sin densificación, donde su baja resistencia específica es resultado de los pocos puntos de contacto entre NTCs debido a la orientación paralela de los filamentos de NTCs. Al aplicar un ángulo de hilado, las fuerzas radiales inducidas incrementan los puntos de contacto entre filamentos de NTCs, causando un aumento en la densidad de empaquetamiento. El aumento de la densidad de empaquetamiento propicia que más filamentos de NTCs estén unidos a lo largo de la FNTC, incrementando su resistencia al deslizamiento a través de la fricción. Conforme el ángulo de hilado aumenta, el grado de cohesión de los filamentos de NTCs incrementa hasta producir enredos entre estos. Este mecanismo de enredo domina y limita cualquier movimiento cortante o de deslizamiento dentro de la fibra mientras el esfuerzo es aplicado, mejorando así su resistencia específica. Este efecto continúa hasta alcanzar un ángulo de hilado óptimo y para ángulos superiores a este se produce una disminución en la resistencia específica de la FNTC. A niveles elevados de ángulo de hilado, los filamentos de NTCs se orientan muy lejos del eje longitudinal de la FNTC por lo que su contribución a la resistencia específica global de la fibra es poco efectiva. Zheng *et al.* [42] reportaron la influencia de la velocidad de deformación (entre $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) en la respuesta mecánica y en los mecanismos de falla de FNTCs sintetizadas por hilado en seco. El valor más alto de resistencia a la tensión (1.2 GPa), módulo elástico (260 GPa) y el valor más pequeño de deformación máxima (1 %) se obtuvieron con la velocidad de deformación más rápida ($2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$). El mayor valor de deformación máxima (3.2 %) así como los menores valores de resistencia a tensión (0.5 GPa) y módulo elástico (40 GPa) se obtuvieron con la velocidad de deformación más lenta ($2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Respecto a los mecanismos de falla, se observó que, a bajas velocidades de deformación las FNTCs pueden redistribuir el esfuerzo mediante el deslizamiento de los filamentos de NTCs que la conforman, produciendo una alta deformación a la fractura. Sin embargo, este deslizamiento puede destruir los puntos de contacto con otros filamentos de NTCs dando como resultado una baja resistencia y módulo elástico. A altas velocidades de deformación, la disipación de esfuerzos por deslizamiento se dificulta y las fibras exhiben una deformación máxima pequeña, pero altos módulos y resistencia a la tensión; a esta velocidad de deformación las FNTCs exhiben un mecanismo de ruptura en cascada, donde los NTCs se rompen uno tras otro al no soportar la carga aplicada.

Respecto a las propiedades eléctricas, se sabe que la conductividad eléctrica de las macroestructuras basadas en NTCs son generalmente menores que las de los NTCs individuales, debido a la resistencia de contacto agregada por los elementos discretos (contactos NTC-NTC), así como por la presencia de carbono amorfo y otras impurezas [39]. Los valores reportados de conductividad eléctrica a temperatura ambiente para FNTCs obtenidas mediante diferentes técnicas de hilado se presentan en la Tabla 1.1. Al respecto, Miao [44] reportó la influencia de la porosidad en la respuesta eléctrica de FNTCs obtenidas a partir de bosques de NTCs, a las cuales se le varió la porosidad al aplicar diferentes niveles de ángulo de hilado (2000 vueltas/m a 30,000 vueltas/m) durante el hilado. Se observó que la porosidad para las FNTCs con el menor ángulo de hilado ($\sim 8^\circ$) fue de 0.78 mientras que las fibras con el mayor ángulo de hilado ($\sim 59^\circ$) fue de 0.52. De igual forma, se notó que la conductividad eléctrica decreció conforme aumentó la porosidad, pasando de 3.7×10^4 S/m a 1.5×10^4 S/m. La menor conductividad eléctrica para las fibras con mayor porosidad fue atribuida a un menor número de NTCs por unidad de área de la sección transversal de la fibra y a un menor número de contactos entre NTCs. Debido a que las FNTCs se encuentran formadas por NTCs discontinuos entrelazados, se espera que puedan producirse efectos capacitivos e inductivos, los cuales tengan un papel importante en la respuesta eléctrica de las fibras. Al respecto, Can-Ortiz *et al.* [45] evaluaron la respuesta eléctrica tanto en corriente directa (DC, por sus siglas en inglés) como en corriente alterna (AC, por sus siglas en inglés) de FNTCs fabricadas por hilado en seco (arreglos de NTCs con alturas de $500 \mu\text{m}$). De la caracterización eléctrica en DC se observó un incremento aproximadamente lineal en la curva de voltaje contra corriente, con un comportamiento no-lineal al inicio de la curva, lo cual es atribuida a la naturaleza porosa, discontinua y enredada de la FNTC. Para valores de corriente mayores, se observó que la pendiente de la curva de voltaje contra corriente fue similar a la resistencia efectiva (parámetro que determina la semejanza de la muestra con un material óhmico ideal). Con ello y asumiendo una sección transversal uniforme se calculó una conductividad eléctrica efectiva entre 1.85×10^4 y 2.60×10^4 S/m. Respecto a la caracterización en AC, en dicho trabajo se calculó la impedancia y el ángulo de fase dentro de un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 2 MHz y se asumió un modelo teórico de cuatro elementos (dos ramas en paralelo, resistor en serie con capacitor y resistor en serie con inductor) para el cálculo de los valores de las componentes resistivas, capacitivas e inductivas. El módulo de impedancia tuvo un valor constante para frecuencias menores a 0.5 MHz con un ligero incremento para frecuencias mayores, mientras que el ángulo de fase incrementó significativamente ($\sim 7^\circ$) al

aumentar la frecuencia. El incremento en ambos parámetros indicó una importante contribución de la componente inductiva en el material, lo cual se justifica con su morfología, compuesta por elementos conductores elongados con cierto ángulo de hilado que forman micro-inductores.

1.1.4. Piezorresistividad en fibras hiladas de nanotubos de carbono

La piezorresistividad de los NTCs correlaciona el cambio en la resistencia eléctrica (o conductividad) con una deformación aplicada en un intervalo reversible [3,46,47]. Esta propiedad se encuentra dada por las modificaciones que sufren los enlaces covalentes C-C tipo π que conforman la estructura de los NTCs, así como por la disminución de la densidad electrónica de estos enlaces, los cuales son responsables de la conducción eléctrica [46]. Los NTCs presentan un factor de galga en el orden de cientos, mientras que las FNTCs generalmente poseen factores de galga cercanas a la unidad [2]. Considerando lo anterior, se ha observado que la piezorresistividad intrínseca de los NTCs no es capaz de describir el fenómeno piezorresistivo en las FNTCs debido a su compleja estructura jerárquica, conformada por NTCs de diferentes características morfológicas, así como a la resistencia de contacto que existe entre los NTCs dentro de un mismo filamento [2,3]. Respecto a la piezorresistividad de las FNTCs, Abot *et al.* [48] caracterizaron fibras obtenidas a partir de “bosques” de NTCs (longitud de 500 μm). Al someter a las FNTCs a tensión uniaxial, se observó una respuesta piezorresistiva con tendencia parabólica negativa. Esto fue atribuido a una reducción del área de sección transversal al elongar la fibra, lo que causa que los NTCs se acerquen entre sí, reduciendo la porosidad y con ello la resistencia eléctrica. Tras la reducción de la sección transversal, la resistencia de contacto entre los NTCs incrementa y con ello también la resistencia global de la fibra, por lo que el factor de sensibilidad cambia a ser positivo para mayores deformaciones. Por otro lado, Anike *et al.* [49] también investigaron los efectos de la velocidad de desplazamiento en la piezorresistividad de FNTCs sometidas a ciclos de tensión uniaxial, observando una piezorresistividad positiva para velocidades altas ($1.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) y negativa para velocidades bajas ($1.67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Con base en las pruebas piezorresistivas cíclicas, ellos sugirieron que la respuesta eléctrica de su FNTC se encuentra gobernada por dos fenómenos. El primero de ellos corresponde a la expansión de los NTCs en los filamentos que la conforman mientras se van desenredando durante la carga, lo que lleva a un incremento en la resistencia eléctrica y a la contracción de estos durante la descarga, lo cual reduce la resistencia eléctrica. El segundo fenómeno es asociado con la contracción lateral de los filamentos que conforman la fibra debido al efecto Poisson durante la carga del material (disminución de resistencia eléctrica) y a la

expansión de estos mismos en la descarga del material (aumento de resistencia eléctrica). Es importante mencionar que para estos materiales multifilamentos, la razón de Poisson ya no se considera una propiedad material, sino una estructural. Ellos determinaron que a altas velocidades es el primer fenómeno el que gobierna la respuesta piezorresistiva de la FNTC, mientras a que a bajas velocidades es el segundo fenómeno el que domina la piezorresistividad de la fibra. En otro trabajo del mismo grupo [5], estudiaron el efecto del ángulo de hilado en la respuesta piezorresistiva a tensión uniaxial de FNTCs sintetizadas por hilado en seco con diferentes niveles de hilado: bajo ($\sim 15^\circ$), medio ($\sim 30^\circ$) y alto ($\sim 45^\circ$), ver Fig. 1.2.

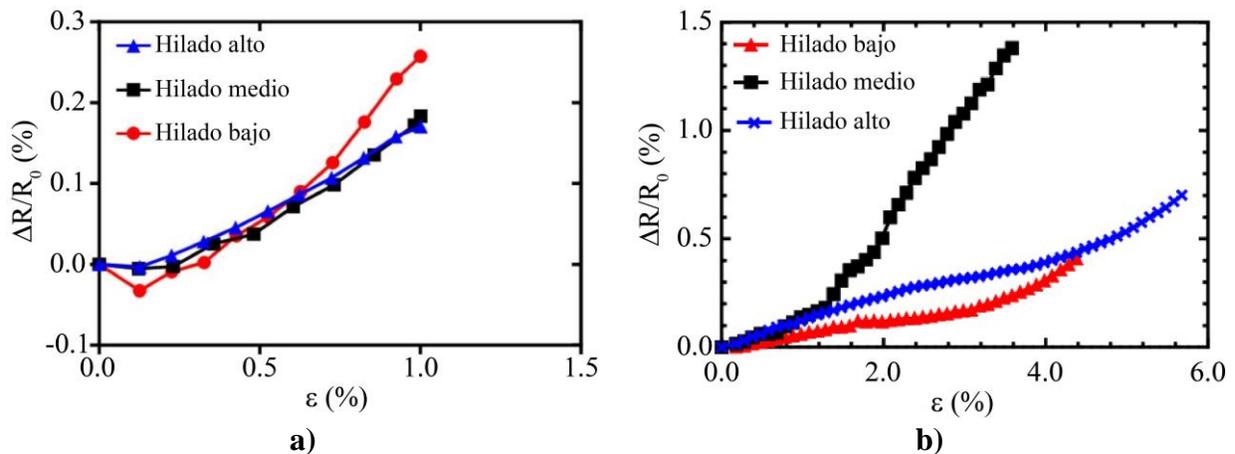


Figura 1.2 Efecto del ángulo de hilado en la respuesta piezorresistiva de las FNTCs. a) Inicio de la curvas piezorresistivas para FNTCs con diferentes ángulos de hilado, b) curvas piezorresistivas para FNTCs en todo el intervalo de deformación. Adaptado de [5].

Para todas las curvas piezorresistivas obtenidas (Fig. 1.2a), los autores observaron una disminución inicial de resistencia eléctrica atribuida a un reajuste de las FNTCs por efecto Poisson tras aplicar la carga, que acerca los filamentos de NTCs e incrementa el área de contacto entre estos. De igual forma, se observa que las FNTCs con un ángulo de hilado de $\sim 30^\circ$ (ángulo medio) presentaron la mayor sensibilidad eléctrica a la deformación aplicada (Fig. 1.2b). Lo anterior fue atribuido a su elevada densidad de empaquetamiento con respecto a las fibras con ángulo de hilado bajo y a una mayor movilidad de los filamentos de NTCs en comparación con las fibras de ángulo de hilado alto. En este estudio se determinó que uno de los mecanismos gobernantes en la piezorresistividad de FNTCs es la disminución del área de contacto entre las fibrillas de la FNTC cuando esta es elongada, incrementando la resistencia eléctrica. Por otro lado, Yang *et al.* [50] estudiaron la respuesta piezorresistiva de FNTCs sometidas a cargas a tensión monótonica hasta falla y cíclica. Ellos obtuvieron un factor de sensibilidad de 1.65 ± 0.16 para las pruebas hasta falla, mientras que para las pruebas cíclicas se observó que la resistencia eléctrica no regresó a su mismo valor inicial,

lo cual indica elongaciones permanentes en la FNTC. A su vez, estos autores reportan una elevada estabilidad eléctrica de la FNTC en el tiempo, especialmente al trenzar dos o tres fibras entre sí. La respuesta eléctrica en AC como función de la deformación aplicada, también conocida como piezoimpedancia, ha sido mucho menos estudiada en materiales compuestos y fibras electroconductoras que la respuesta en DC. La impedancia eléctrica (Z) es una cantidad compleja que combina las contribuciones resistiva, capacitiva e inductiva de un material. En su forma polar, esta se puede representar matemáticamente con dos parámetros, el módulo de impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ). Se han reportado algunos trabajos que estudian la señal de impedancia en materiales compuestos basados en nanoestructuras de carbono (como NTCs) dispersos en una matriz polimérica aislante; en estos materiales se ha observado que la componente dominante es la resistiva, mientras que la componente capacitiva tiene presencia debido a la capa de polímero aislante que se encuentra entre las nanoestructuras conductoras. Sin embargo, para el caso de la FNTC, no se encontró referencia alguna que reporte su respuesta de piezoimpedancia.

1.2. Esfuerzos residuales en materiales compuestos de matriz termofija

1.2.1. Proceso de entrecruzamiento de resinas vinil éster

Las resinas vinil éster generalmente son formuladas por una combinación de estireno y el producto de condensación de un grupo epóxico con un ácido acrílico o metacrílico. Este producto de condensación posee grupos funcionales con enlaces dobles carbono-carbono (vinílicos) en los extremos de las cadenas, por lo que son propensos a reaccionar con otros monómeros insaturados como el estireno, de forma similar a las resinas poliéster insaturadas [51]. El entrecruzamiento de este tipo de resinas se realiza mediante la reacción de radicales libres, los cuales son frecuentemente generados a temperatura ambiente mediante un par redox que incluye la combinación de un hidroperóxido de metil etil cetona (oxidante) y una sal metálica multivalente (reductor). Una vez que la polimerización inicia, la resina líquida se transforma rápidamente en un gel suave y elástico. Conforme el entrecruzamiento continúa, se genera una reacción exotérmica y el gel pasa a ser un polímero rígido y amorfo con una red polimérica tridimensional entrecruzada. La diferencia en el entrecruzamiento de resinas epóxicas y las insaturadas es que estas últimas siguen un mecanismo de polimerización por etapas, mientras que para el caso de las epóxicas se trata de una polimerización por adición [52]. Los grupos éster y los dobles enlaces carbono-carbono localizados al final de las cadenas poliméricas de las resinas vinil éster generan grupos funcionales distribuidos de forma regular en la red entrecruzada. Adicionalmente las insaturaciones al final de las cadenas

de monómero relativamente largas provocan que la densidad del entrecruzamiento sea menor y que las cadenas tengan mayor capacidad de absorber energía mecánica y térmica en comparación con las resinas poliésteres convencionales [53]. Este tipo de resinas se caracterizan por poseer propiedades mecánicas (módulo elástico, resistencia a la tensión y al impacto) y químicas (resistencia a disolventes y corrosión) intermedias entre la resina epóxica y poliéster [54]. Dentro de sus desventajas se encuentra su alto grado de contracción después de curado, mayor que para las resinas epóxicas (especialmente a altas concentraciones de estireno), su susceptibilidad a la radiación solar, así como la alta volatilidad del estireno, dificultando su procesamiento a altas temperaturas [52,54].

1.2.2. Formación de esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales pueden ser definidos como campos de esfuerzos que existen aún en la ausencia de una carga externa [13]. La generación de estos esfuerzos residuales es un inconveniente de las matrices poliméricas termofijas, ya que pueden provocar la reducción de la resistencia mecánica, propiciar la aparición de grietas y delaminaciones, e inducir distorsiones dimensionales [10,55]. Entre los factores que generan estos esfuerzos residuales se encuentran el tratamiento térmico, el maquinado, el procesado y el ensamblaje en la escala macroscópica, mientras que en la escala microscópica se consideran los gradientes de temperatura, así como la contracción química volumétrica y los cambios de fase durante el mismo entrecruzamiento de la matriz termofija [8,13]. Durante su procesamiento, los materiales compuestos poliméricos termofijos son sometidos a un proceso de entrecruzamiento en el cual desarrolla una red molecular tridimensional [12]. Este proceso implica el endurecimiento de la matriz a elevadas temperaturas, acompañada de un cambio volumétrico producto de la combinación de efectos térmicos de expansión/contracción y químicos asociados con la formación de los enlaces químicos de las cadenas poliméricas [8,9]. Los efectos térmicos son originados por la formación de gradientes de temperatura debido a la combinación de la baja conductividad térmica de la matriz y a la gran cantidad de calor liberado por las reacciones de entrecruzamiento [8]. La contracción química resulta del movimiento molecular por el reemplazo de los enlaces de van der Waals en la resina líquida por enlaces covalentes de corta longitud en la resina entrecruzada [9]. La Fig. 1.3 muestra un esquema del cambio volumétrico de la resina termofija debido a la expansión térmica y a la contracción química [11].

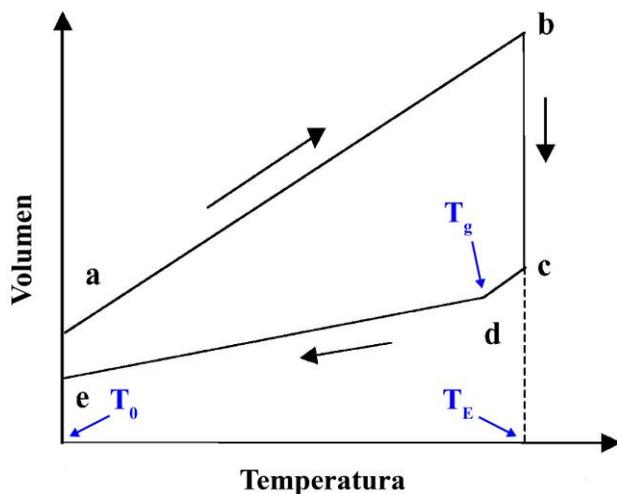


Figura 1.3 Diagrama del cambio volumétrico de una resina termofija durante el proceso de entrecruzamiento. Adaptado de [11].

En la sección a-b, la expansión térmica causa que el volumen de la resina incremente cuando se calienta de la temperatura de referencia (T_0) a la temperatura de entrecruzamiento (T_E); de b-c el volumen decrece debido a la contracción química a una T_E constante. De c-e el volumen decrece debido a la contracción térmica cuando se enfría la resina a temperatura ambiente; el punto d corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) en la cual el coeficiente de expansión térmica de la resina cambia drásticamente [11]. A medida que la resina endurece y como consecuencia de estos cambios de volumen se acumulan esfuerzos residuales que en su estado fluido no podía sostener.

1.3. Técnicas de medición de esfuerzos residuales en materiales compuestos

1.3.1. Técnicas convencionales

La medición de esfuerzos residuales en matrices termofijas se ha realizado con métodos experimentales tanto destructivos como no destructivos [13,14]. Los métodos destructivos involucran procesos de perforado o corte que implican el daño o la remoción de una sección del material, haciendo que los especímenes pierdan su utilidad [13]. Entre estos, el método de perforado es una técnica comúnmente usada para medir esfuerzos residuales debido a la confiabilidad de los resultados que produce, al costo moderado del equipo requerido para su implementación y a la amplia variedad de materiales y geometrías que pueden ser evaluadas [56,57]. Este método consiste en la perforación un agujero pequeño (diámetro de 1-4 mm) en la muestra, el cual produce una redistribución de esfuerzos residuales alrededor del agujero y en las deformaciones localizadas asociadas que son comúnmente medidas con galgas extensiométricas;

sin embargo, en años recientes se han optado por técnicas ópticas como la interferometría de Moiré, la interferometría de patrón moteado o correlación digital de imágenes [13,56,57]. El método de contorno es una técnica usada para obtener un mapa bidimensional de esfuerzos residuales en la sección transversal de un espécimen [13,57]. Esta técnica consiste en cortar en dos partes el material para producir una superficie distorsionada, como consecuencia de la liberación de los esfuerzos residuales. La medición del contorno de la superficie libre (mapa de altura de la superficie) proporciona información de los desplazamientos en la dirección normal y por medio de elemento finito se determinan los desplazamientos requeridos para regresar la superficie deformada a sus dimensiones originales, las cuales fueron modificadas por los esfuerzos residuales [56,57]. Por otra parte, los métodos no destructivos permiten la evaluación de los esfuerzos residuales por medio de cambios en alguna propiedad física del material cuando es sometido a esfuerzos o deformaciones, de tal forma que no se produce un cambio permanente en el espécimen [13]. Dentro de estos métodos se encuentra la difracción de rayos X, la cual puede ser usada para medir deformaciones en materiales homogéneos, isotrópicos y con una estructura cristalina [13]. Esta técnica mide las deformaciones en la red cristalina de materiales policristalinos al examinar las variaciones en el espaciamiento interplanar del espécimen. Las deformaciones mecánicas que actúan sobre los átomos del espécimen cambian su energía de potencial y propician que los átomos se muevan a nueva posición de equilibrio, resultando en un desplazamiento de los picos de difracción. Este desplazamiento en la posición del pico puede ser usada para calcular el tensor de deformación al emplear las formulaciones matemáticas apropiadas de mecánica de sólidos [13,58]. Otro método óptico ampliamente usado en materiales compuestos termofijos es la fotoelasticidad, la cual determina el campo de esfuerzos residuales con base en los cambios de fase de la luz al atravesar un material birrefringente [13]. Cuando los materiales se someten a esfuerzos, los cambios en su orientación molecular afectan los planos de propagación de la luz, resultando en una dispersión anisotrópica de la luz [13,59]. Para determinar los esfuerzos residuales, se mide la diferencia de fase entre dos vectores de luz viajando a diferentes velocidades y posteriormente se calculan estos esfuerzos con la ley de Brewster [13,59]. Este método se ha usado para determinar esfuerzos en materiales compuestos modelo de matriz polimérica, así como en materiales compuestos unidireccionales con bajo volumen de fibra [59]. Otra forma de monitorear esfuerzos y deformaciones consiste en embeber sensores de deformación como galgas extensiométricas o sensores ópticos en la matriz polimérica [59]. Las galgas

extensiométricas han sido usadas en matrices termofijas demostrando resultados precisos; sin embargo, estas no son aplicables en materiales de matriz termoplástica debido a sus elevadas temperaturas de procesamiento [59]. La principal desventaja del uso de galgas es que implica la introducción de elementos externos al material compuesto, lo cual puede afectar sus propiedades mecánicas al generar espacios vacíos, una mala interfase o concentraciones de esfuerzos al aplicar cargas externas [13,59]. En cuanto a los sensores de fibra óptica estos son pequeños y ligeros, lo cual permite la medición de deformaciones residuales sin comprometer las propiedades mecánicas de la estructura siempre y cuando sean embebidas en la dirección de las fibras. Sin embargo, si son colocados de forma perpendicular a estas, pueden generar concentraciones de esfuerzos o reducir las propiedades mecánicas del material compuesto [13].

1.3.2. *Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman consiste en la dispersión inelástica de los fotones emitidos por un haz de luz incidente (láser) al distorsionar la nube electrónica de una molécula. Los fotones incidentes, con frecuencia ν_0 , interactúan con la molécula que se encuentra en un nivel de energía vibracional base. La molécula absorbe la energía del fotón y transita momentáneamente a un nivel de energía vibracional mayor separado por una energía $h\nu_m$, donde ν_m es la frecuencia de la vibración molecular. Sin embargo, debido a que este nivel energético no es estable, la molécula pierde esta energía, y retorna al nivel de energía vibracional inicial mediante la emisión de un fotón con frecuencia ν_m (dispersión elástica). En el caso de la dispersión Raman (dispersión inelástica), la molécula no retorna al nivel de energía vibracional base y, por tanto, el fotón dispersado posee una energía diferente que la del fotón incidente. De este modo, la espectroscopía Raman, mide la diferencia entre la frecuencia vibracional del fotón dispersado (ν_m) y la frecuencia vibracional del fotón incidente (ν_0). Cuando la muestra tiene dimensiones en la escala micrométrica, la señal laser se hace pasar por un microscopio, y la técnica se refiere como micro-Raman. Esta técnica ha sido usada para medir deformaciones en fibras y materiales compuestos ya que la deformación mecánica modifica los enlaces de las moléculas (elongación o contracción), produciendo un cambio en intensidad, número de onda o ancho de banda de los modos vibracionales Raman [13,59,60]. Diversos autores han evaluado el potencial de la micro-espectroscopía Raman para determinar esfuerzos/deformaciones en materiales compuestos. Para su cuantificación, se obtiene previamente una curva de calibración de la fibra de refuerzo sin embeberla en la matriz polimérica que relaciona sus frecuencias vibracionales con los esfuerzos o deformaciones aplicadas [60]. Posteriormente,

los valores de frecuencias vibracionales obtenidos con las fibras embebidas en la matriz polimérica son convertidos a valores de esfuerzo o deformación mediante el valor de la pendiente obtenida en esta curva de calibración. Los primeros estudios con esta técnica utilizaron los mecanismos de deformación molecular de fibras continuas de ingeniería como la fibra de aramida y la fibra de carbono (FC), ya que poseen espectros Raman intensos y definidos, en comparación con fibras amorfas como la fibra de vidrio [13,60]. Al respecto, Young *et al.* [61] obtuvieron las relaciones estructura-propiedad de fibras de aramida mediante micro-espectroscopía Raman al aplicar deformación axial controlada (precisión de 0.05 %). Los espectros Raman como función de la deformación se obtuvieron con un láser de helio-neón (632.8 nm, potencia de ~0.7 mW). De estos experimentos, se observó que las fibras presentaron 6 bandas entre 1100 y 1700 cm^{-1} , siendo la banda ubicada a 1610 cm^{-1} la elegida para seguir el efecto de la deformación en la fibra. Esta banda Raman, asociada al estiramiento del grupo fenileno de la aramida, exhibió desplazamientos en su posición hacia valores menores número de onda. Los desplazamientos de esta banda fueron proporcionales al módulo elástico, obteniendo valores de tasa de cambio de la posición de la banda Raman como función de la deformación unitaria ($d\Delta\nu/d\varepsilon$, donde $\Delta\nu$ es el desplazamiento de la posición del número de onda de la banda Raman y ε la deformación) de 2.1 $\text{cm}^{-1}/\%$ para fibras con módulo de 67 GPa y de 5.2 $\text{cm}^{-1}/\%$ para aquellas con módulo de 161 GPa. Lo anterior es atribuido a la proporcionalidad del desplazamiento de la posición de la banda Raman con los estiramientos de las cadenas moleculares, los cuales son mayores en fibras con alto módulo elástico debido a la orientación axial preferencial de la estructura cristalina de la fibra.

Similarmente, Yeh y Young [62] estudiaron la relación estructura-propiedad de fibras de aramida, siguiendo los procesos de deformación molecular de las fibras mediante micro-espectroscopía Raman al someterlas a deformación axial controlada. En dicho trabajo se usaron tres fibras de aramida sintetizadas experimentalmente (Twaron LM, IM y HM) y tres fibras de aramidas comerciales (Kevlar 29, 49 y 149). Estas fibras se elongaron hasta falla con pasos de deformación de 0.2 % y sus espectros Raman se adquirieron mediante un micro-espectroscopio Raman equipado con un láser de helio-neón (632 nm, potencia de ~1 mW). A pesar de la diferencia en sus propiedades mecánicas, las fibras de Twaron y Kevlar exhibieron espectros Raman similares, con cerca de 10 bandas definidas entre 600 y 1800 cm^{-1} (Fig. 1.4). Debido a su intensidad y buena definición, los autores monitorearon la banda ubicada a 1610 cm^{-1} .

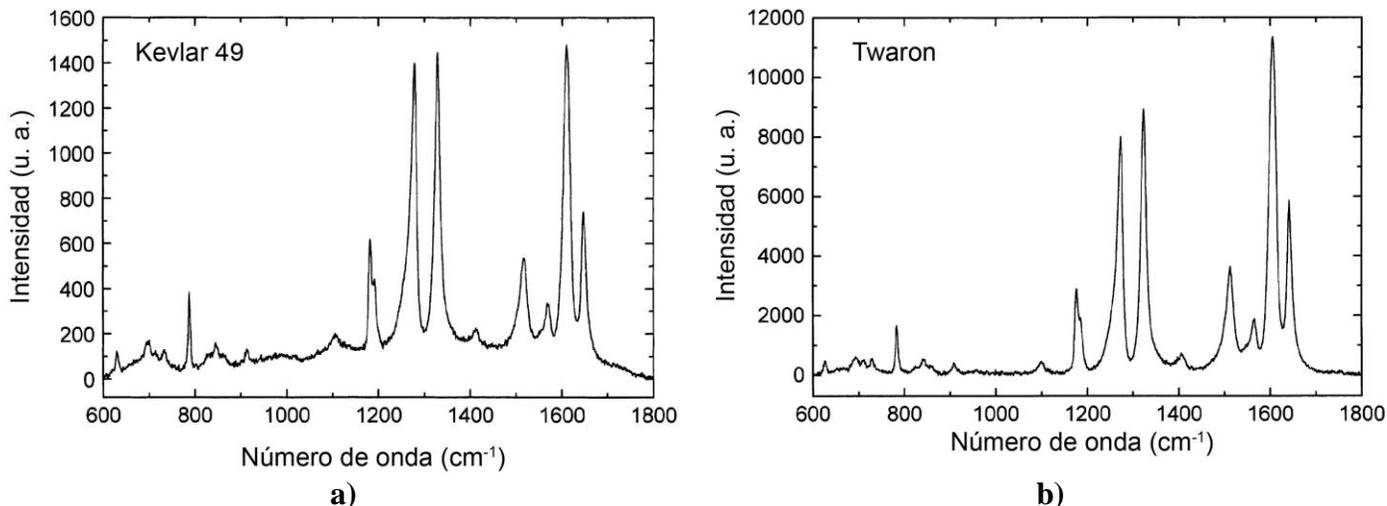


Figura 1.4 Espectro Raman para monofilamentos de fibra de aramida. a) Kevlar, b) Twaron. Adaptado de [62].

Esta banda exhibió un ensanchamiento tanto en las fibras de Twaron como en las de Kevlar y valores de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ entre -3.2 y -5.1 $\text{cm}^{-1}/\%$ para el Twaron y entre -3.2 y -3.7 $\text{cm}^{-1}/\%$ para el Kevlar, como se muestra en la Fig. 1.5. Los autores concluyeron que este desplazamiento es proporcional al módulo elástico de la fibra, y que el módulo elástico puede ser calculado si se conoce el valor de desplazamiento de la banda Raman producido por la aplicación de deformación.

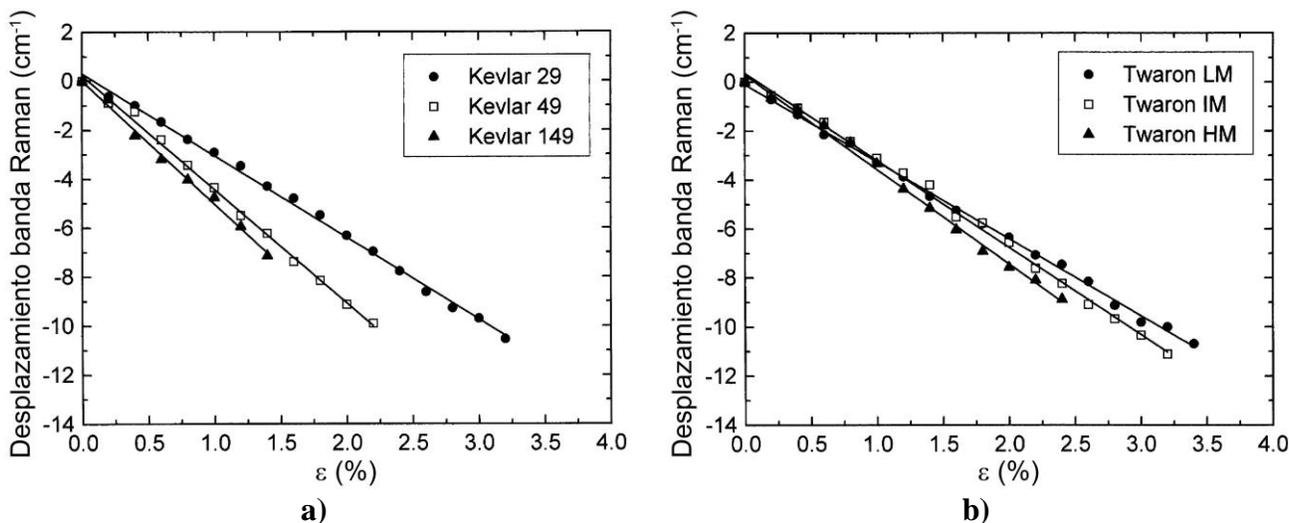


Figura 1.5 Desplazamiento de la posición de la banda Raman ubicada a 1610 cm^{-1} . a) Kevlar, b) Twaron. Adaptado de [62].

Por su parte, Robinson *et al.* [63] reportaron el desplazamiento inducido en la banda Raman asociada al modo vibracional E_{2g} (ubicada a ~ 1580 cm^{-1}) de diferentes FCs al aplicar deformación axial controlada. Las fibras individuales se elongaron axialmente con una precisión de 0.05% y sus espectros Raman se adquirieron con un equipo Raman con láser de argón (488 nm). El espectro

Raman de las FCs presentó dos bandas prominentes encontradas aproximadamente a 1360 cm^{-1} y a 1580 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos vibracionales A_{1g} y E_{2g} del grafito. Los autores encontraron que, al deformar las fibras, la banda a 1580 cm^{-1} exhibió un ensanchamiento y un desplazamiento en su posición hacia valores menores de número de onda. Este desplazamiento de la posición de la banda tuvo un decremento lineal con respecto a la deformación aplicada, exhibiendo valores de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ entre -7.0 y $-14.6\text{ cm}^{-1}/\%$. Por su parte, Galiotis y Batchelder [64] estudiaron la dependencia del espectro Raman de primer y segundo orden de FCs con la deformación. Las FCs se elongaron axialmente con paso de $5\text{ }\mu\text{m}$ y los espectros Raman se obtuvieron usando un equipo micro-Raman con láser de argón (488 nm). Las FCs presentaron dos bandas Raman prominentes de primer orden ubicadas a 1357 cm^{-1} y a 1574 cm^{-1} ; la primera correspondió al modo simétrico A_{1g} causada por la presencia de una estructura cristalina en la superficie de las fibras mientras que la segunda correspondió al modo de deformación de la estructura del anillo hexagonal con simetría E_{2g} . Ambas bandas Raman presentaron un desplazamiento aproximadamente lineal hacia menores valores de número de onda al incrementar la deformación, con valores de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ de $7.3\text{ cm}^{-1}/\%$ y $9.1\text{ cm}^{-1}/\%$, respectivamente. Del espectro Raman de segundo orden, se observó una banda prominente ubicada a 2711 cm^{-1} , la cual es característica del grafito cristalino y cuyo aspecto se ve afectado por la presencia de desorden. De igual forma que las bandas Raman de primer orden, esta banda exhibió un desplazamiento hacia menores valores de número de onda al incrementar la deformación y presentó un valor de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ de $-24\text{ cm}^{-1}/\%$. Estos estudios sugieren que esta técnica tiene potencial para determinar y evaluar la distribución de esfuerzos/deformaciones en materiales compuestos con FCs.

Al respecto, Young y Day [65] usaron micro espectroscopía Raman para estudiar la deformación en FCs y obtener una medición directa de los esfuerzos residuales al embeber estas fibras en una matriz de poli éter éter cetona (PEEK, por sus siglas en inglés). Inicialmente, las FCs individuales se elongaron axialmente mediante un marco de deformación y sus espectros Raman se adquirieron con un microscopio Raman con láser de argón (488 nm , potencia de $5\text{-}15\text{ mW}$). Las FCs presentaron dos bandas Raman ubicadas a 1360 cm^{-1} y 1585 cm^{-1} , correspondientes a los modos vibracionales A_{1g} y E_{2g} del grafito. Al monitorear el efecto de la deformación con la banda ubicada en 1585 cm^{-1} , se encontró un desplazamiento lineal de esta posición de banda con valor de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ de $-9.2\text{ cm}^{-1}/\%$. Los datos de la curva $\Delta\nu$ vs ε se usaron como curva de calibración para investigar las deformaciones micromecánicas en materiales compuestos FC/PEEK. Los espectros de la FC y

del compuesto FC/PEEK fueron similares, sin embargo, se observó un desplazamiento hacia mayores valores de número de onda en la posición de la banda de FC/PEEK con respecto a la posición de la banda de FC. Esto permitió concluir que las FCs dentro del material compuesto estuvieron sometidas a esfuerzos de compresión de $\sim 0.28\%$, lo cual fue atribuido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del PEEK y la fibra, así como al proceso de cristalización del PEEK. En lo que respecta a las FNTCs, Vilatela *et al.* [66] usaron espectroscopía Raman y difracción de rayos X para analizar la estructura y la transferencia de esfuerzos en FNTCs fabricadas por el método de hilado directo durante pruebas de tensión uniaxial. Ellos realizaron la espectroscopía Raman con cuatro láseres, con longitud de onda de 514, 633, 785 y 830 nm, y potencia de láser de 1 mW. Las pruebas a tensión se realizaron en un marco de deformación, aplicando la deformación con un micrómetro y monitoreando la carga aplicada con un transductor. El espectro Raman se midió en puntos diferentes a lo largo de la fibra, cubriendo $250\ \mu\text{m}$ durante el ensayo a tensión. El desplazamiento de la banda G' hacia menores valores de números de onda, siguió la evolución del esfuerzo axial. Ellos reportaron el deslizamiento de los NTCs a $\sim 2\%$ de deformación unitaria, lo cual se refleja en un desplazamiento más marcado de la banda G' . Adicionalmente, estos autores reportan que, para su fibra, la banda G' se ensanchó al aplicar deformación lo cual indica que la carga en los NTCs no es uniforme. Estos autores mencionan que, debido a la naturaleza variable de los métodos de síntesis actuales, las FNTCs están hechos de NTCs con diferentes tipos de quiralidad, estructura electrónica de bandas y propiedades mecánicas, por lo que su composición no es uniforme. También observaron una reducción del ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de la banda, lo cual indicó una mejora en el alineamiento de los NTCs cuando la fibra se estira. Con la combinación de la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X determinaron que la distribución irregular de esfuerzos a lo largo de la fibra se debe a la limitada transferencia de esfuerzos entre filamentos, no entre NTCs individuales. De igual forma, observaron que al embeber la FNTC en una matriz termoplástica amorfa (polimetil metacrilato) el desplazamiento de las bandas fue mayor, aproximándose al valor de los desplazamientos Raman de los NTCs individuales.

1.3.3. Señal eléctrica de estructuras de carbono

Los métodos para cuantificar esfuerzos y deformaciones residuales como la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y diversos métodos ópticos han demostrado ser efectivos, pero difíciles de implementar *in situ*, y susceptibles a la anisotropía del material. Ante ello, el uso de la señal

eléctrica de las FCs se ha presentado como alternativa para el monitoreo de esfuerzos residuales, debido a su alta conductividad eléctrica y su piezorresistividad [67]. Bajo esta idea, Crasto y Kim [68] usaron la propiedad piezorresistiva de FCs para investigar los esfuerzos residuales generados en un material compuesto durante el proceso de polimerización de una matriz termofija. Estos autores estudiaron la influencia de la deformación axial, la deformación radial y la temperatura en la señal eléctrica de FCs embebidas en una matriz epóxica. Ellos determinaron de forma individual las contribuciones piezorresistivas de la temperatura, así como de la deformación axial y radial. Los autores determinaron que el coeficiente termorresistivo de la FC es negativo, disminuyendo su resistencia eléctrica al aumentar la temperatura. Asimismo, para deformaciones radiales causadas por una presión hidrostática de hasta 175 psi (~1207 kPa), no se observaron cambios significativos en la resistencia eléctrica de la FC. Por su parte, la sensibilidad axial presentó factores de galga de hasta 2.02. En la polimerización de la resina epóxica se observó que, en procesos realizados a temperatura ambiente, la contracción volumétrica de la resina induce esfuerzos residuales de compresión radiales y transversales. Cuando el entrecruzamiento ocurre a mayores temperaturas, la diferencia del coeficiente de expansión térmica induce esfuerzos de compresión adicionales al regresar a temperatura ambiente. Con estas ideas en mente, Chung [67] implementó un método para la cuantificación de deformaciones residuales midiendo la resistencia eléctrica de una FC embebida en una matriz epóxica al ser sometida a tensión. Se monitoreó el cambio en la resistencia eléctrica durante el proceso de polimerización de la resina, obteniendo un cambio máximo de resistencia normalizada de ~10 %. Posteriormente, obtuvo una expresión analítica que permitió la correlación entre deformaciones y esfuerzos residuales con base en el módulo elástico, fracciones de volumen y coeficientes de expansión de ambos materiales, así como el cambio de temperatura durante el proceso de curado. En otro trabajo Chung [69] midió la resistencia eléctrica de FCs embebidas en un termoplástico semicristalino (Nylon 6) para la medición de temperatura durante el proceso de polimerización y encontró que los esfuerzos térmicos se reducen al elevar la temperatura y aumentan al enfriar, ocasionando curvaturas o menor alineamiento en las fibras y generando un incremento en la resistencia eléctrica. Al evaluar el comportamiento eléctrico de las fibras en la matriz polimérica (Nylon 6) en un amplio intervalo de temperatura se observaron dos picos de cambio de resistencia eléctrica. El primero de ellos (de menor amplitud) fue atribuido a la movilidad molecular del polímero al pasar por la temperatura de transición vítrea, mientras que el segundo se relacionó con la conversión a un polímero amorfo tras pasar la temperatura de fusión.

Con ello se comprobó que la resistencia eléctrica es sensible a eventos térmicos de la matriz polimérica, así como a cambios relacionados con el volumen (contracción) de la matriz durante su polimerización. Además, se cuantificó la diferencia entre la resistencia eléctrica de la fibra al iniciar el proceso de entrecruzamiento, así como al finalizar el mismo. Esta diferencia es la deformación residual generada por los esfuerzos a compresión generados durante la polimerización del Nylon. De igual forma, Lu *et al.* [70] usaron ensambles macroscópicos de NTCs (“buckypapers”) para el monitoreo del proceso de polimerización de un material compuesto de fibra de vidrio y matriz epóxica usando una señal piezorresistiva de estos buckypapers, observando que el cambio fraccional de la resistencia eléctrica incrementó 226.8 % cuando la temperatura aumentó de 23 a 108°C, como se muestra en la Fig. 1.6.

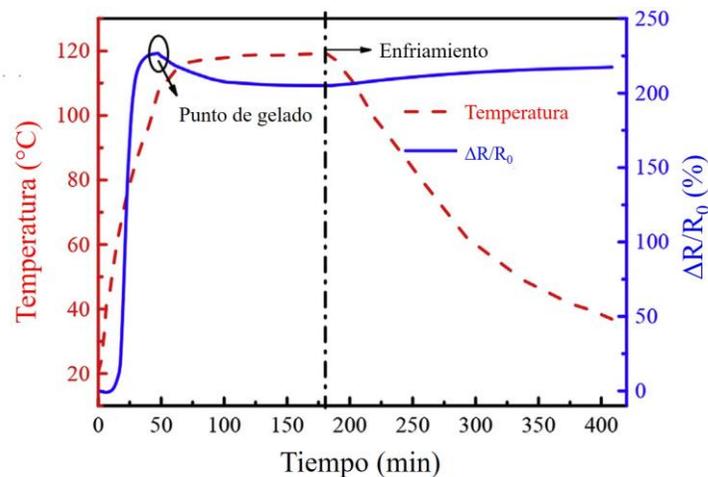


Figura 1.6 Cambio fraccional de resistencia eléctrica del buckypaper durante el proceso de entrecruzamiento de una matriz epóxica. Adaptado de [70].

Este aumento en el cambio fraccional de resistencia eléctrica fue atribuido a la penetración de la resina epóxica en la red conductora del buckypaper, lo cual incrementó la distancia de tunelamiento entre NTCs. Posterior a esta temperatura (108°C), el cambio de resistencia eléctrica del buckypaper decreció hasta gradualmente alcanzar un valor estable. En esta etapa de la polimerización, el incremento en la densidad de entrecruzamiento de la resina propicia el aumento de la viscosidad del sistema y la contracción volumétrica de la matriz, ocasionando que la distancia entre NTCs se reduzca e incluso se generen puntos de contacto entre estos. Al continuar con la cinética de curado, el entrecruzamiento de la resina generó una red conductora estable y consolidada, por lo que se no se observaron cambios de resistencia eléctrica durante el enfriamiento del material compuesto.

Por su parte, Kalashnyk *et al.* [71] combinaron mediciones de piezorresistencia con microespectroscopía Raman para determinar la relación entre la deformación de una FC individual o

embebida en una matriz epóxica y su cambio de resistencia eléctrica. Para ello, se fabricaron dos tipos de especímenes; uno correspondiente a la FC individual y el otro a un material compuesto modelo con un filamento de FC. Las pruebas electromecánicas se realizaron al medir de manera simultánea el cambio de resistencia eléctrica como función de la deformación aplicada. Después de cada paso de desplazamiento (0.1 mm) simultáneamente se midió la resistencia eléctrica y se adquirió el espectro Raman de la banda ubicada a 2660 cm^{-1} (G') con un espectrofotómetro Raman equipado con un láser de helio-neón (632 nm). Esta banda, asociada al grado de grafitización de la superficie de la FC, exhibió un desplazamiento hacia valores menores de número de onda con un valor de $d\Delta\nu/d\varepsilon$ de $-20.1\text{ cm}^{-1}/\%$. Las FCs individuales exhibieron una piezorresistividad con un comportamiento no lineal para deformaciones menores a 0.05 %, seguido de un incremento lineal de resistencia eléctrica hasta falla, obteniendo factores de galga de 1.77. Por otro lado, la piezorresistividad del material compuesto modelo FC/epoxi exhibió un comportamiento aproximadamente lineal para todo el intervalo de deformación aplicada. La correlación entre la micro-espectroscopía Raman y la piezorresistencia de las FCs se realizó al graficar los cambios de resistencia eléctrica como función de la deformación de la fibra. El valor de deformación de la fibra se obtiene a partir de aplicar distintos niveles de deformación al material compuesto modelo FC/epoxi; esto ocasiona que exista un desplazamiento en el número de onda de la banda G' de la FC, el cual se convierte a deformación mediante la curva de calibración obtenida del análisis Raman de la FC individual. De esta correlación determinó que la FC estuvo sometida a deformaciones residuales de compresión entre -0.59 % y -0.75 %, generadas por la contracción volumétrica de la matriz durante el entrecruzamiento. Esto también se reflejó en los factores de galga, ya que los factores de galga de la FC embebida (0.50) fueron menores que los de la FC libre (1.77), lo cual es atribuido a la generación de deformaciones residuales durante el proceso de polimerización.

Rodríguez-Uicab *et al.* [72] evaluaron la respuesta eléctrica de FNTCs inmersa en resina vinil éster durante el proceso de entrecruzamiento de esta. Ellos estudiaron los cambios de resistencia eléctrica al modificar la cinética de curado mediante la variación de la concentración del iniciador. A su vez investigaron el efecto de la viscosidad en los cambios de resistencia eléctrica al incrementar la concentración de monómero de estireno para reducir la viscosidad de la resina. Los autores encontraron que al sumergir la FNTC en la resina se presentaron cambios de resistencia eléctrica asociados a los fenómenos de mojado, infiltración, transferencia electrónica y la contracción

volumétrica que ocurren durante el entrecruzamiento de la resina. De igual forma, asociaron ciertas disminuciones de resistencia eléctrica con la presencia de radicales libres que actúan como donadores de carga durante la primera etapa del entrecruzamiento. La infiltración de la resina para cuando esta tiene un menor contenido de iniciador provocó un aumento de la resistencia eléctrica, debido a la conversión paulatina de la resina en los poros de la fibra, en donde pasa de un líquido donador de electrones a un fluido rígido aislante. En una etapa posterior se observó un decremento de la resistencia debido a la contracción volumétrica que ejerce contracciones radiales. Al incrementar la cantidad de iniciador, hubo una mayor generación de radicales libres, lo que a su vez acelera el proceso de entrecruzamiento y genera una mayor viscosidad desde etapas más tempranas de la polimerización. Esta elevada velocidad en la reacción provoca poca infiltración y que la contracción volumétrica se dé en etapas más tempranas, por lo que no se observó un aumento de la resistencia eléctrica. Respecto a la modificación de la viscosidad se observó que para menores viscosidades el cambio de resistencia eléctrica fue menor en comparación con la resina más viscosa, relacionada con un mayor grado de infiltración de resina. De este modo, la literatura ha demostrado que las FNTCs tienen potencial para el monitoreo de proceso de entrecruzamiento de resinas termofijas, así como para la medición de esfuerzos residuales.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Esquema general del trabajo

El trabajo se estructura en dos partes principales, las cuales se presentan de manera gráfica en la Fig. 2.1. La primera parte consistió en la caracterización fisicoquímica, morfológica y electromecánica en corriente directa (piezorresistividad) y en corriente alterna (piezoimpedancia) de las fibras hiladas de nanotubos de carbono (FNTCs) para entender de mejor forma su comportamiento y generar relaciones estructura-propiedad. Posteriormente, en la segunda parte, se evaluó el uso de su señal eléctrica de piezorresistividad y/o piezoimpedancia como estrategia para monitorear los esfuerzos residuales generados durante el proceso de entrecruzamiento de una resina vinil éster.

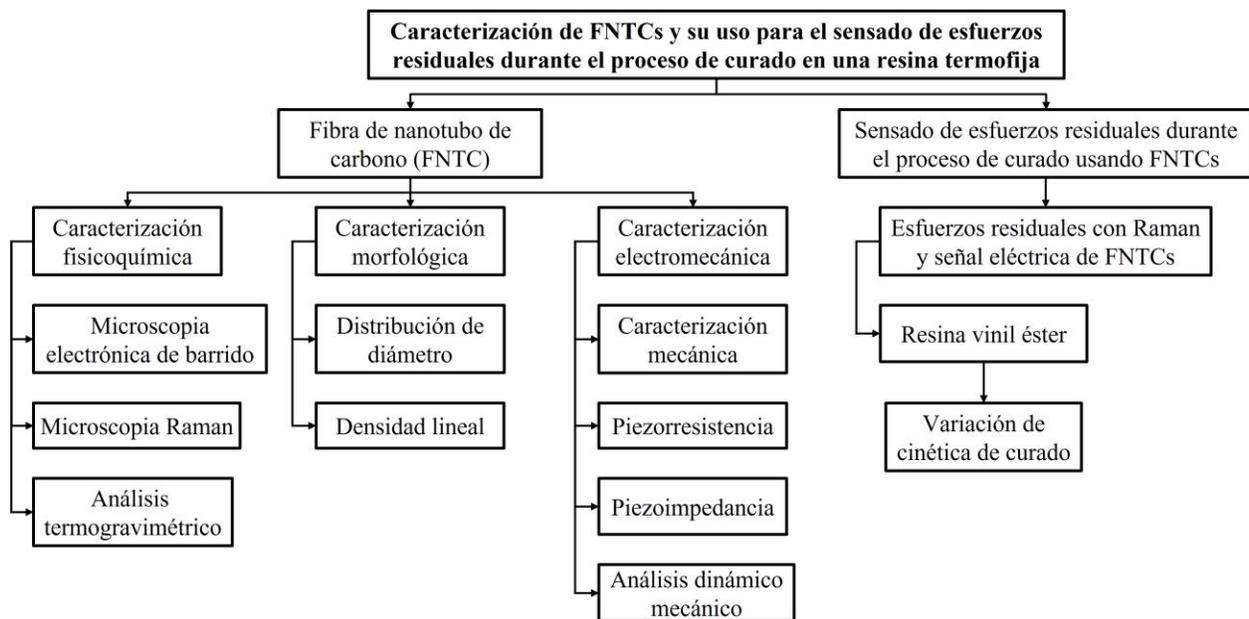


Figura 2.1 Esquema general del trabajo.

La espectroscopía Raman se utilizó para determinar la composición y calidad estructural de las fibras, así mismo se determinó su temperatura de degradación máxima por un análisis termogravimétrico. Para observar la morfología de las fibras y determinar la distribución de su diámetro se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido. Adicionalmente, se determinó la densidad lineal de la fibra, parámetro usado en los cálculos correspondientes a la caracterización mecánica y dinámica-mecánica. La caracterización mecánica se realizó a tensión monotónica uniaxial mientras que la caracterización electromecánica se midió con la respuesta de la señal eléctrica de la FNTC en corriente directa (piezorresistencia) y corriente alterna

(piezoimpedancia), de manera simultánea a los ensayos mecánicos. Se realizaron ensayos de carga cíclica a tensión a diferentes temperaturas y frecuencias mediante un equipo de análisis dinámico-mecánico para conocer los mecanismos que gobiernan su respuesta ante estímulos mecánicos y térmicos. Posteriormente, se evaluó el uso de la señal de piezoimpedancia o de piezorresistividad de las FNTCs combinada con el seguimiento de los desplazamientos de sus bandas Raman para monitorear los esfuerzos residuales inducidos durante el proceso de polimerización de una resina termofija vinil éster.

2.2. Materiales

Las fibras hiladas de nanotubos de carbono (FNTCs) fueron sintetizadas mediante el método de hilado en seco a partir de arreglos verticales alineados de NTCs (longitud de $\sim 500 \mu\text{m}$, diámetros externos de $\sim 11 \text{ nm}$ y número de capas de 2-3) por “Nanoworld Laboratory” (Cincinnati, Ohio, Estados Unidos). Estas FNTCs poseen un diámetro con valor esperado de $37.9 \mu\text{m}$ (valor esperado de la distribución de Weibull de 3 parámetros), un ángulo de hilado de $\sim 32^\circ$ y una porosidad de ~ 0.53 , calculada a partir del cociente de densidades volumétricas entre la FNTC y los NTCs que la constituyen [39,44]. Para este trabajo se usaron 2 lotes de FNTCs, del mismo tipo (de acuerdo con el fabricante), siendo la fecha de adquisición la única diferencia entre estos. La fibra de Twaron 2200 usada como fibra modelo para la validación de los experimentos de desplazamientos de banda Raman se adquirió de Teijin Aramid USA Inc (Conyers, Georgia, Estados Unidos). La mecha de Twaron usada se compone de alrededor de 1000 filamentos, y cada filamento posee un módulo elástico de 130-180 GPa, una densidad de 1.45 g/cm^3 y un diámetro de $\sim 12 \mu\text{m}$. El monitoreo del proceso de polimerización se realizó en una resina termofija vinil éster Derakane 470-300 de Ashland Global (Covington, Kentucky, Estados Unidos), en la cual se usó peróxido de metil etil cetona (MEKP, por sus siglas en inglés) como oxidante y naftenato de cobalto (CoNap, por sus siglas en inglés) como reductor, ambos de Poliformas Plásticas S.A. de C. V. (Estado de México, México). Para estos experimentos se fijó la concentración en peso del CoNap y se varió la cantidad del MEKP en tres concentraciones.

2.3. Caracterización morfológica de fibras hiladas de nanotubos de carbono

2.3.1. Microscopia electrónica de barrido

La morfología y diámetros de las FNTCs se observaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) usando un microscopio JEOL modelo JSM-6360LV. Para

ello, se colocaron muestras de FNTCs de ~1 cm (sin recubrimiento de oro) sobre cinta de carbono y se obtuvieron 14 imágenes SEM de su sección longitudinal con magnificaciones de 500x.

2.3.2. Determinación de la distribución de diámetros

El valor de diámetro esperado de las FNTCs se determinó a partir de 20 mediciones de diámetro en cada una de las 14 imágenes SEM adquiridas según la metodología descrita en la sección 2.3.1, obteniendo 280 mediciones por cada lote de fibra. Estas mediciones se distribuyeron uniformemente a lo largo de la longitud la fibra con un espaciamiento de ~12 μm entre medición y los diámetros se midieron con el software ImageJ[®] (“National Institute of Health”, Montgomery, Alabama, Estados Unidos). El análisis estadístico de los datos se realizó con el software Minitab[®] (Minitab Inc, Centre, Alabama, Estados Unidos) y consistió en la evaluación de diferentes distribuciones de probabilidad continuas (Normal, Log-Normal, Gamma y Weibull de 2 o 3 parámetros), cuyas funciones de densidad de probabilidad y momentos estadísticos se encuentran listados en la Tabla A.1 del Apéndice A. De cada distribución se obtuvo el valor de Anderson-Darling, los parámetros de forma, escala y/o ubicación que describen el ajuste de cada función de distribución, y los histogramas con las curvas de ajuste de las distribuciones con menor valor de Anderson-Darling. Para seleccionar la función de distribución que mejor se ajustó a los datos medidos, se usó la prueba estadística de bondad de ajuste de Anderson-Darling (AD), definida como la suma promedio del cuadrado de la diferencia entre el valor de la función de distribución teórica y el valor de la función empírica (obtenida de los datos experimentales) para un valor de diámetro dado [73]. Esta prueba estadística generó un valor de error acumulado y determinó qué tan cerca se encontraron los datos medidos de la línea de referencia obtenida en las gráficas de probabilidad; es decir, si la distribución de diámetros siguió alguna de las distribuciones teóricas (hipótesis nula, H_0) o no (hipótesis alternativa, H_A) [74]. Para ello, se tomó de la literatura el valor del punto de referencia en la distribución (valor crítico, V_{crit}) que delimita la región de rechazo de H_0 [74,75], el cual es particular de cada distribución y dependiente del nivel de significancia (α) (en nuestro caso, $\alpha = 0.01$). Este V_{crit} se comparó con el valor de AD obtenido, de modo que, si $AD < V_{crit}$, no se rechazó H_0 , y si $AD > V_{crit}$, se rechazó H_0 y se tomó H_A como verdadera [73]. La distribución seleccionada fue aquella que cumplió con la condición $AD < V_{crit}$ y que además generó el menor valor de AD. Con la distribución seleccionada y los parámetros de ubicación, forma y/o escala, se calcularon los momentos de media o valor esperado (μ_e), mediana (μ_n) y moda (μ_o), los cuales fueron comparados con la media (\bar{x}), mediana ($Me(x)$) y moda ($Mo(x)$) estadística calculada

directamente de los 280 valores de diámetro de las FNTCs. Para aumentar la precisión de los resultados, en la reducción de datos que emplean el diámetro como valor de entrada (por ejemplo, en propiedades mecánicas y mecánicas dinámicas) se utilizó el valor esperado (media) de la distribución de la fibra usada. Esto en contraposición a usar un solo diámetro como valor representativo de las dos FNTCs, que puede ser una práctica más común, pero menos precisa.

2.3.3. Densidad lineal y porosidad

La densidad lineal es una medida de la masa por unidad de largo de una fibra, cuya unidad (“tex”) expresa el peso en gramos normalizado a una longitud de 1 km (1 tex = 1 g/km) [76]. Esta unidad es usada para describir fibras textiles y fibras como las FNTCs, ya que evita las imprecisiones de usar el valor de diámetro, área de sección transversal o volumen, debido a las potenciales irregularidades a lo largo de la fibra [39]. Por lo tanto, la densidad lineal de las FNTCs se determinó pesando tres longitudes de fibra (60, 120 y 180 mm) en la microbalanza de un analizador termogravimétrico TGA7 (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos) con precisión de 0.1 µg. Para garantizar uniformidad entre especímenes y evitar que la fibra se curve, se pretensaron las muestras con una masa de 75 mg (~0.5 % de la carga última que soporta la FNTC a tensión) y se cortaron en un soporte diseñado para esta prueba. De cada longitud de fibra se pesaron tres muestras, de las cuales se adquirieron 4 mediciones de masa para un total de 12 datos por cada longitud de FNTC. La densidad lineal se calculó mediante la pendiente del ajuste lineal de los valores promedios de la gráfica de masa contra longitud (L), considerando intercepción con el origen (valor de masa igual a 0 para $L = 0$). La porosidad (ϕ) de la FNTC se calculó a partir de la densidad volumétrica de la fibra (ρ_{FNTC}) y la densidad de los NTCs constituyentes (ρ_{NTC}) de acuerdo con [39,44],

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{FNTC}}{\rho_{NTC}} \quad (2.1)$$

El valor de ρ_{FNTC} se determinó al dividir la densidad lineal entre el área de sección transversal de las FNTCs (usando el valor esperado de diámetro de la distribución estadística calculado en la sección 3.1.1) mientras que ρ_{NTC} se calculó mediante la ecuación [77],

$$\rho_{NTC} = \frac{4}{1,315,000} \left[\frac{n}{d_{ext}} - \frac{2d_{s-s} \sum_{i=0}^{n-1} i}{d_{ext}^2} \right] \quad (2.2)$$

donde n es el número de capas de los NTCs (3, en nuestro caso), d_{s-s} es la distancia entre capas de NTCs (0.34 nm) y d_{ext} es el diámetro exterior de los NTCs (11 nm).

2.4. Caracterización fisicoquímica de fibras hiladas de nanotubos de carbono

2.4.1. Análisis termogravimétrico

La degradación térmica de tres muestras de FNTCs (longitudes de ~1 m cada una) se determinó por análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) utilizando una termobalanza TGA7 (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos). Primeramente, se aplicó un barrido de precalentamiento de 30 a 400°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min en ambiente de nitrógeno con el fin de eliminar la posible humedad adsorbida en la porosidad de la fibra y los subproductos generados durante el proceso de síntesis y evitar la degradación oxidativa. Seguidamente, se aplicó un barrido de temperatura de 30 a 800°C usando las mismas condiciones de análisis que en el barrido de precalentamiento. De este análisis se obtuvieron los termogramas de TGA y los valores absolutos de sus primeras derivadas de la masa con respecto a la temperatura (DTGA, por sus siglas en inglés), a partir de la cuales se determinó la temperatura máxima de degradación térmica de las FNTCs.

2.4.2. Espectroscopía Raman

La composición y calidad estructural de las FNTCs se determinó mediante espectroscopía Raman usando un espectroscopio acoplado a un equipo Raman InVia equipado con un láser verde de longitud de onda de 532 nm. Los espectros Raman de la FNTC se adquirieron mediante un análisis de línea que barrió una longitud de 10 μm sobre la fibra (paso de 1 μm), usando lentes objetivo de 50X, tiempo de exposición de 60 s y gradilla holográfica de 1800 líneas/mm.

De igual forma, se obtuvo una curva de calibración de los desplazamientos de las bandas Raman de las FNTCs como función de la deformación aplicada a la fibra. Los experimentos iniciales se realizaron con fibras de Twaron como sistema modelo, para determinar las condiciones del análisis Raman y validar la técnica propuesta. Posteriormente, se realizaron estos experimentos con las FNTCs. Las fibras de Twaron con una longitud de prueba (L_g) de 30 mm o las FNTCs con una L_g de 15 mm se colocaron en un marco de cartón, fijando los extremos de la fibra al cartón con un adhesivo a base de cianoacrilato (Kola Loka[®], Industrias Kola Loka S.A. de C.V., Tlalnepantla, Estado de México, México). Después, se colocó el marco de carga en la mesa de análisis del espectroscopio Raman, y se sujetó el marco de cartón entre las mordazas del brazo fijo y del brazo móvil. Como primer paso se realizó un análisis de variabilidad para determinar cuando el desplazamiento de una banda Raman es ocasionado por la deformación aplicada y no por la variabilidad natural de la muestra o por algún error instrumental. Para determinar la variabilidad

en la posición de la banda Raman ubicada a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ de la fibra de Twaron, se realizó un análisis de línea de $5 \mu\text{m}$ de longitud (paso de $1 \mu\text{m}$) sobre la zona central de la fibra sin aplicar deformación (6 espectros Raman en total). Para el caso de las FNTCs, debido a su alta heterogeneidad estructural, la variabilidad en la posición de las bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) y G' ($\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$) se determinó mediante un análisis de línea de $10 \mu\text{m}$ de largo (paso de $1 \mu\text{m}$) sobre tres zonas de la L_g de la fibra (en los extremos y en la zona central, 33 espectros Raman en total). Este análisis de variabilidad se realizó para tres muestras de cada fibra. A continuación, se cortó el marco de cartón en su zona central para evitar su influencia en la prueba, y se adquirió la curva de calibración aplicando una deformación axial controlada a fibras individuales mediante un marco de carga diseñado específicamente para esta prueba, como se muestra en el inserto de la Fig. 2.2.

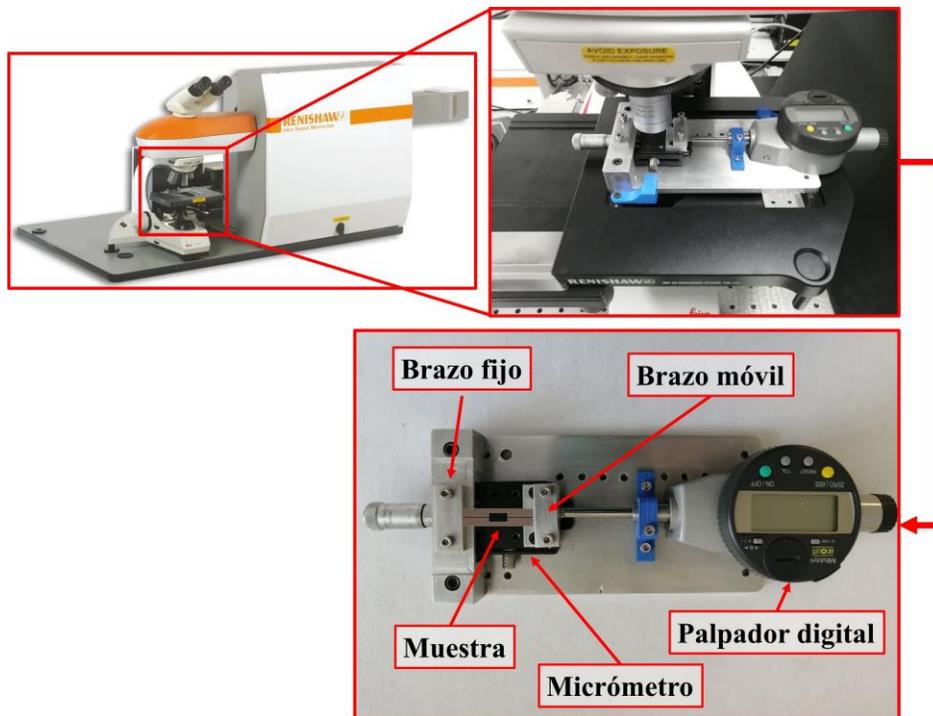


Figura 2.2 Sistema experimental usado para obtener la curva de calibración de los desplazamientos de las bandas Raman de las fibras (FNTCs y Twaron) como función de la deformación aplicada.

El desplazamiento de las bandas Raman se promovió al aplicar una deformación controlada por medio del tambor calibrado de un micrómetro de alta resolución (lectura de medición corroborada con un palpador digital). El brazo móvil del marco de carga se desplazó en pasos de $50 \mu\text{m}$, y se aplicaron un total de 10 niveles de deformación a cada fibra (con precisión de $\pm 0.07 \%$), alcanzando niveles de deformación de hasta 1.70% ($L_g = 30 \text{ mm}$) para las fibras de Twaron y de hasta 3.33% ($L_g = 15 \text{ mm}$) para las FNTCs. Los espectros Raman del Twaron y de las FNTCs se

adquirieron mediante un análisis de línea de 5 μm de largo (paso de 1 μm) únicamente sobre la región central de la L_g usando las condiciones de análisis descritas previamente. El diámetro del área de análisis sobre la fibra fue de $\sim 1 \mu\text{m}$, y la potencia del láser de 1 % (0.5 mW), para evitar potenciales desplazamientos de las bandas Raman por efectos de calentamiento [78].

2.5. Caracterización mecánica y electromecánica de fibras hiladas de nanotubos de carbono

2.5.1. Caracterización mecánica a tensión uniaxial

Las FNTCs se caracterizaron mecánicamente a tensión uniaxial hasta falla usando una máquina de pruebas universales de banco Shimadzu AGS-X (Kioto, Japón) con una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min y una celda de carga de ultraprecisión. Las fibras se colocaron en un marco de cartón con una ventana interna rectangular, fijando los extremos de la fibra al cartón con una gota de adhesivo a base de cianoacrilato (Kola Loka[®]), Fig. 2.3 [79]. Antes de iniciar la prueba, el marco de cartón se cortó a la mitad de su longitud, para evitar su influencia en la prueba mecánica. Dado que la deformación de las FNTCs calculada con el desplazamiento de cabezal de la máquina de pruebas universales incluye la contribución de la celda de carga y el sistema de sujeción, se calculó y restó la flexibilidad (proveniente del inglés “compliance”) del sistema (C_s) de la flexibilidad aparente de la muestra (C_a) para obtener la flexibilidad real (C) de la muestra [79,80].

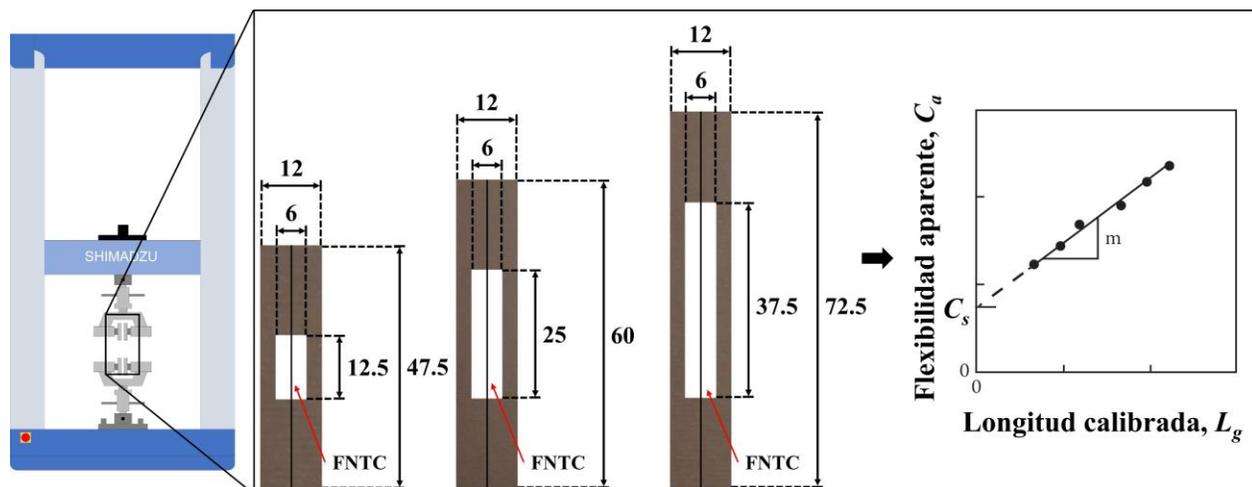


Figura 2.3 Esquema instrumental de la prueba de tensión y longitudes ensayadas para el cálculo de la flexibilidad del sistema. Dimensiones en mm.

Para ello, se realizaron ensayos mecánicos a tensión siguiendo el procedimiento establecido por la norma ASTM D3379 [80] de ensayos a tensión en materiales monofilamento, usando tres longitudes de prueba (L_g) de fibra (12.5 mm, 25 mm y 37.5 mm) obtenidas al escalar (1:2, 1:1,

1.5:1) las dimensiones recomendadas en la norma, tal como se muestra en el inserto de la Fig. 2.3. De cada muestra se obtuvo el valor de C_a , calculado como el inverso de la pendiente inicial de la curva carga (P) vs desplazamiento (ΔL_g) en el intervalo $0.06 \text{ mm} \leq \Delta L_g \leq 0.40 \text{ mm}$. Posteriormente, se graficaron los valores promedio de C_a para cada L_g y se determinó C_s como el valor de flexibilidad con ordenada al origen ($L_g = 0$) del ajuste lineal en la gráfica C_a vs L_g . Finalmente, a partir de la pendiente de la gráfica C_a vs L_g , identificada como m , y del valor de área de sección transversal de la FNTC calculada con el valor esperado de diámetro (sección 2.3.2) se calculó el módulo elástico longitudinal de la fibra (E_R), independiente de L_g , según la ecuación,

$$E_R = \frac{1}{mA} \quad (2.3)$$

2.5.2. Análisis mecánico dinámico

Los ensayos cíclicos de tensión uniaxial se aplicaron a las FNTCs usando un equipo de análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) DMA 7 (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos). Para estas pruebas, se colocaron las fibras en marcos con ventanas internas rectangulares fabricadas de una poliimida comercial (Kapton[®]) y se fijaron los extremos de la fibra al Kapton con una gota de un adhesivo a base de cianoacrilato (Kola Loka[®]). Las dimensiones y la instrumentación de la muestra en el equipo se presentan en la Fig. 2.4.

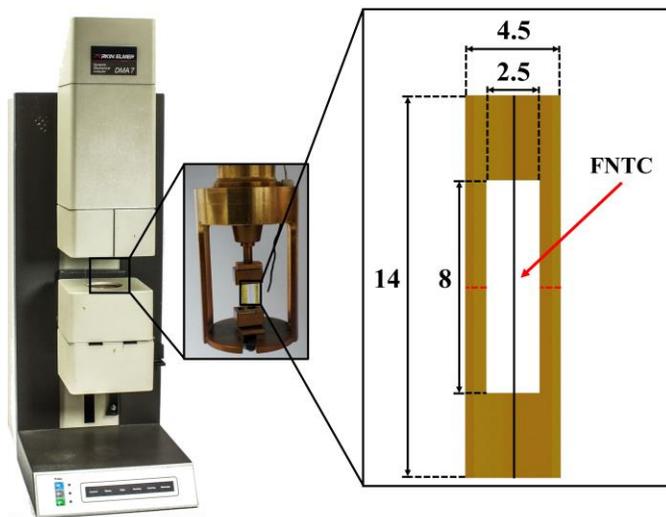


Figura 2.4 Esquema instrumental para la caracterización mecánica dinámica. Dimensiones en mm.

Las muestras de FNTCs se sometieron a barridos de temperatura (T) de -50°C a 300°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y frecuencia de 1 Hz. Asimismo, los especímenes se sometieron a barridos de frecuencia en un intervalo de 1-48 Hz a 4 diferentes temperaturas

(-50°C, 30°C, 50°C y 100°C) con el fin de investigar el efecto de la temperatura en la respuesta mecánica dinámica de las FNTCs. Para ambos ensayos, se aplicó una carga estática (F_E) de 18 mN y una carga dinámica (F_D) oscilatoria correspondiente al 70 % de la F_E (12.6 mN), ejerciendo una carga máxima ($F_{Max} = F_E + F_D$) de 30.6 mN y una carga mínima ($F_{Min} = F_E - F_D$) de 6.6 mN (Fig. 2.5). Esta carga máxima aplicada por el equipo de DMA representó ~28 % del valor promedio de la carga última de la FNTC (109 mN) obtenida en las pruebas mecánicas de tensión hasta falla. En cada prueba se ensayaron al menos tres muestras para garantizar la reproducibilidad del comportamiento material y se obtuvo el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y el cociente entre estos ($Tan \delta$).

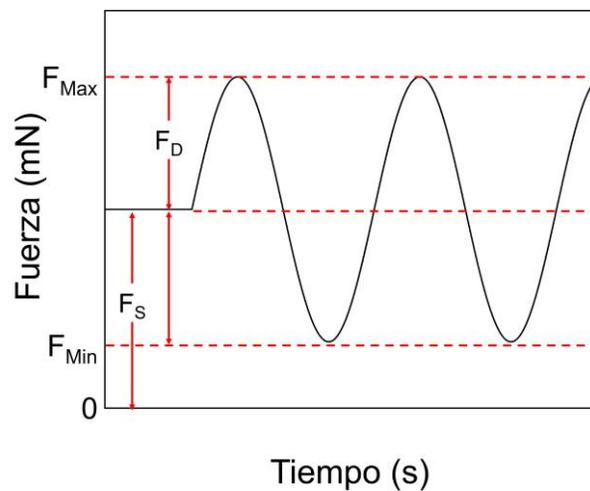


Figura 2.5 Esquema de fuerzas aplicadas durante el análisis mecánico dinámico.

2.5.3. Caracterización eléctrica en corriente directa

La resistencia eléctrica a deformación cero ($R(\epsilon = 0) = R_0$) de las FNTCs individuales se midió con el método de 4 puntas usando un equipo de relevadores multifunción Keysight 34980A. Para ello, se colocaron fibras individuales en un marco de cartón, fijando los extremos de la fibra al cartón con una gota de adhesivo a base de cianoacrilato (Kola Loka®). Asimismo, se colocaron dos terminales (“tabs”) con cinta adhesiva, cubriendo un largo de 75 mm en cada extremo del cartón, para aislar eléctricamente la muestra del sistema de sujeción durante la prueba electromecánica. Posteriormente, se fijaron 4 alambres de cobre calibre 38 sobre la FNTC y se definieron 4 electrodos en la unión fibra-alambre con pintura conductora (Bare Conductive, Londres, Inglaterra). La distribución de electrodos usada para la inyección de corriente (I) y medición de voltaje (V) se muestra en la Fig. 2.6. Debido a que su sección transversal no es continua, las propiedades eléctricas de las FNTCs se calcularon usando el enfoque textil (en

unidades de densidad másica lineal, tex). Sin embargo, para una comparación más directa con otros materiales y con otras FNTCs reportadas en la literatura, las propiedades eléctricas de estas fibras también se calcularon usando el enfoque ingenieril, es decir, considerando un sólido continuo con sección transversal uniforme.

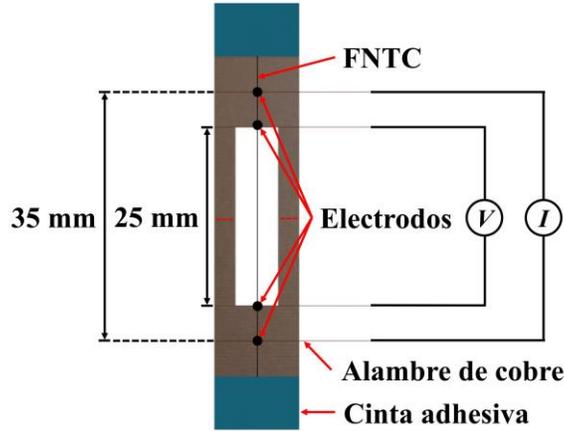


Figura 2.6 Caracterización eléctrica de las FNTCs individuales.

Para el cálculo de la conductividad eléctrica (σ_e), se consideró la media aritmética de 600 valores de R_0 , adquiridos con una velocidad de muestreo de 10 datos/s, y una sección transversal de $1.13 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ($d = 37.9 \text{ }\mu\text{m}$). De igual forma, se calculó la resistencia eléctrica por unidad de longitud (R_0/L) y la conductividad eléctrica específica (σ_{esp}) considerando una L_g de 25 mm y una densidad lineal de 0.42 tex (1 tex = 1 $\mu\text{g}/\text{mm}$). Finalmente, se evaluó la estabilidad de la señal eléctrica de la FNTC al graficar los 600 valores de R_0 medidos como función del tiempo y al cuantificar el nivel de ruido en la señal eléctrica mediante el parámetro razón señal-ruido (RSR), descrito por [81],

$$\text{RSR} = 10 \log_{10} \frac{\overline{R_0}}{DE} \quad (2.4)$$

donde $\overline{R_0}$ es la resistencia eléctrica promedio y DE es la desviación estándar de cada muestra.

2.5.4. Caracterización eléctrica en corriente alterna

La respuesta eléctrica de las FNTCs en corriente alterna (AC, por sus siglas en inglés) se adquirió mediante un equipo medidor de inductancia (L), capacitancia (C) y resistencia eléctrica (R) de alta precisión Keysight E4980A. Las muestras de FNTCs se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.5.3, con la distribución de electrodos presentada en la Fig. 2.6. Para cada una de las 10 muestras de FNTCs se obtuvo el módulo de impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ), fijando el potencial a 1 V y variando la frecuencia (f) en 20 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 250 Hz, 500 Hz,

1 kHz, 2.5 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 25 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 250 kHz, 500 kHz, 1 MHz y 2 MHz. Para determinar la contribución de las componentes inductivas, capacitivas y resistivas a la impedancia eléctrica de las FNTCs, se ajustaron las curvas de $|Z|$ y θ a la respuesta teórica de un circuito eléctrico RC equivalente de dos elementos en paralelo (Fig. 2.7), el cual produjo el mejor ajuste entre los modelos evaluados. Es importante mencionar que no se consideró la componente inductiva, debido a que los valores negativos de θ indican un comportamiento capacitivo. Del mismo modo, modelos RC de mayor número de elementos, presentaron un valor de ajuste similar al modelo de circuito eléctrico de dos elementos, por lo que no fueron agregados al presente trabajo.

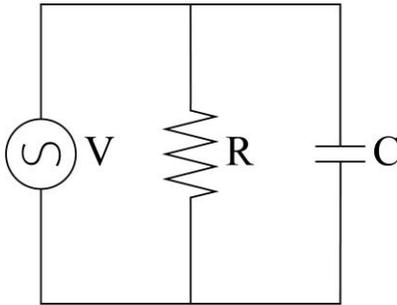


Figura 2.7 Circuito eléctrico equivalente de resistencia (R) y capacitor (C) en paralelo propuesto para describir el comportamiento eléctrico de las FNTCs en AC.

De acuerdo con la teoría de circuitos eléctricos, la impedancia puede expresarse como un número complejo (con $i = (-1)^{1/2}$) de la forma,

$$Z = R + iX \quad (2.5)$$

donde $R = \text{Re}(Z)$ es la resistencia y $X = \text{Im}(Z)$ es la reactancia, la cual puede ser positiva (inductiva) o negativa (capacitiva). Asimismo, de la Ec. 2.5 se sabe que $|Z|$ y θ están dados por,

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (2.6a)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad (2.6b)$$

Realizando la reducción de impedancias del resistor (R) y el capacitor ($i\omega C$, donde $\omega = 2\pi f$) se obtiene que la impedancia equivalente (Z_{eq}) del circuito de dos elementos en paralelo (Fig. 2.7) es,

$$Z_{eq} = \frac{R}{1 + R^2\omega^2C^2} - i\left(\frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2C^2}\right) \quad (2.7)$$

Finalmente, de acuerdo con la Ec. (2.6), para el sistema en paralelo de la Fig. 2.7, $|Z|$ y θ se encuentran dados por,

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2\omega^2C^2}} \quad (2.8a)$$

$$\theta = -\tan^{-1}(\omega CR) \quad (2.8b)$$

2.5.5. Caracterización piezorresistiva y de piezoimpedancia a tensión uniaxial

La respuesta electromecánica a tensión uniaxial de las FNTCs fue obtenida usando una máquina de pruebas universales de banco Shimadzu AGS-X tanto en corriente directa (piezorresistencia) como en corriente alterna (piezoimpedancia). Todas las pruebas fueron realizadas a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min, que para una muestra con $L_g = 25$ mm equivale a una velocidad de deformación de $3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Para obtener la respuesta piezorresistiva, durante la prueba mecánica se adquirió el valor de resistencia eléctrica instantánea (R) de las fibras con el método de cuatro puntas. Tanto las señales analógicas de voltaje de la máquina de pruebas universales correspondientes a la carga (P) y el desplazamiento (ΔL_g) como la R de las FNTCs se midieron y acoplaron usando un equipo de relevadores multifunción Keysight 34980A con una velocidad de adquisición de datos de 10 datos/s, tal como se muestra en el lado izquierdo (líneas punteadas azules) de la Fig. 2.8. Los cambios de resistencia eléctrica normalizados ($\Delta R/R_0$, donde $\Delta R = R - R_0$) se graficaron en función de la deformación unitaria aplicada (ϵ). Finalmente, se calculó la sensibilidad eléctrica a la deformación en corriente directa (k_R) como la pendiente del ajuste lineal en la gráfica $\Delta R/R_0$ vs. ϵ en el intervalo de deformación $0.2 \% \leq \epsilon \leq 1 \%$.

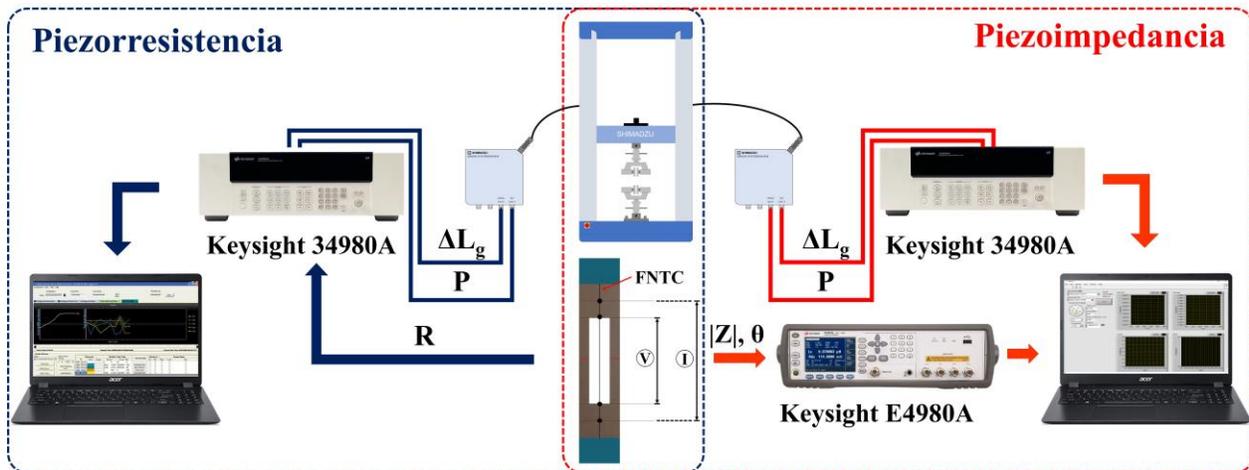


Figura 2.8 Esquema instrumental usado para las mediciones de piezorresistencia (lado izquierdo, líneas punteadas azules) y de piezoimpedancia (lado derecho, líneas punteadas azules) de FNTCs.

La respuesta de piezoimpedancia de las FNTCs para tres valores de f (100 kHz, 1 MHz y 2 MHz) se adquirió usando las mismas condiciones de velocidad de desplazamiento y de adquisición de datos que en las pruebas de piezorresistencia, y el sistema experimental mostrado en el lado derecho de la Fig. 2.8 (líneas punteadas azules). Los valores de $|Z|$ y θ se adquirieron con un medidor LCR

Keysight E4980A, mientras que las señales analógicas de voltaje de P y ΔL_g de la máquina de pruebas universales se obtuvieron con un equipo de relevadores multifunción Keysight 34980A. Ambas mediciones se acoplaron mediante un módulo de adquisición de datos propio, diseñado por el grupo de trabajo. De igual forma, se graficaron los cambios de módulo de impedancia ($\Delta|Z| = |Z| - |Z_0|$) y ángulo de fase ($\Delta\theta = \theta - \theta_0$) como función de ε , los cuales fueron normalizados con su valor inicial a deformación cero, $|Z_0|$ y θ_0 , respectivamente. La sensibilidad a la deformación de $|Z|$ y θ se cuantificó mediante los parámetros $k_{|Z|}$ y k_θ . Estos parámetros se calcularon como la pendiente del ajuste lineal en las gráficas $\Delta|Z|/|Z_0|$ vs. ε y $\Delta\theta/\theta_0$ vs. ε , respectivamente, en el intervalo de deformación $0.2\% \leq \varepsilon \leq 1\%$.

2.6. Monitoreo del proceso de polimerización de una resina termofija usando fibras hiladas de nanotubos de carbono

2.6.1. Monitoreo del proceso de polimerización mediante la señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono y espectroscopía Raman

El monitoreo del proceso de polimerización de la resina vinil éster (RVE) mediante la respuesta eléctrica de FNTCs se realizó al medir la señal eléctrica de la fibra (tanto en DC como en AC) de forma simultánea al proceso de polimerización de la resina. Para ello, se colocaron cuatro alambres de cobre (calibre 38) de manera transversal en el interior de un molde de silicón previamente fabricado con dimensiones de 52 mm x 12.7 mm x 2.5 mm. Seguidamente, se colocó la FNTC individual pretensada con una masa constante de 75 mg. Sobre los alambres de cobre y se aplicó pintura conductora (Bare Conductive, Londres, Inglaterra) para definir cuatro electrodos en los puntos de contacto de la FNTC con los alambres de cobre. La distribución de electrodos usada para la inyección de corriente (I) y medición de voltaje (V) se muestra en la Fig. 2.9. Adicionalmente, dentro del molde se colocó un termopar tipo K para monitorear la temperatura de la RVE durante el proceso de curado. Al inicio de la prueba, se midió la respuesta eléctrica de las FNTCs durante 80 min con una velocidad de muestreo de 1 dato/s con el fin de permitir que la señal eléctrica de las fibras se estabilice. Posteriormente, se vertió la mezcla de RVE con el oxidante y el reductor, cubriendo la FNTC y llenando un molde rectangular de volumen de 1.65 mm^3 , mientras se adquiría simultáneamente la señal eléctrica de la fibra y la temperatura de la RVE, tal y como se muestra en la Fig. 2.9. Debido a que el entrecruzamiento de la resina genera una reacción exotérmica, se finalizó la adquisición de las mediciones eléctricas en el momento en que la temperatura registrada por el termopar regresó a temperatura ambiente. Las mediciones de resistencia o impedancia

eléctricas y de temperatura en el molde de silicón se adquirieron y acoplaron mediante un equipo relevador multifunciones Keysight 34980A y un módulo de terminales dobles 34921A (Fig. 2.9). Para el monitoreo del proceso de curado de la RVE en AC (impedancia eléctrica), se reemplazó el equipo relevador multifunciones por un equipo LCR Keysight E4980A. La respuesta eléctrica de las FNTCs se evaluó ante diferentes cinéticas de curado de la RVE, para lo cual se mantuvo constante la concentración de reductor en 0.6 % p/p, y se varió la cantidad de oxidante en tres concentraciones 0.3, 0.6 y 0.9 % p/p.

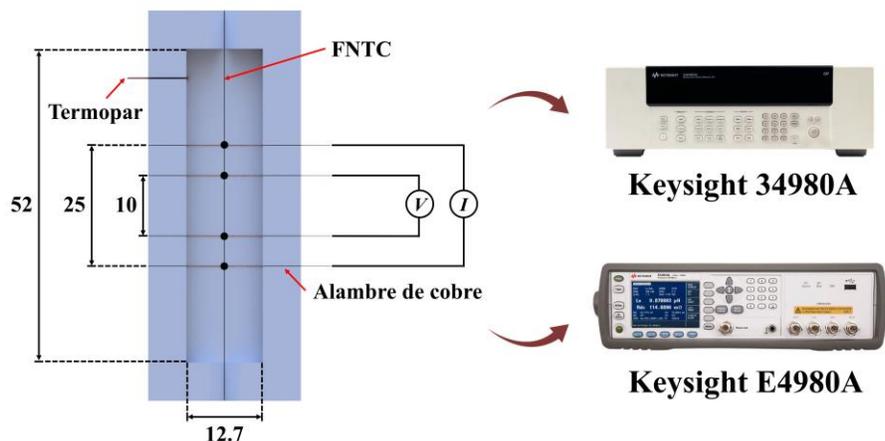


Figura 2.9 Esquema instrumental para mediciones eléctricas de FNTCs durante el curado de RVE. Dimensiones en mm.

Por su parte, el monitoreo de esfuerzos residuales mediante espectroscopía Raman se realizó al obtener el espectro Raman en la región comprendida entre los electrodos centrales de la FNTC colocada en el molde de silicón de manera simultánea al proceso de entrecruzamiento de la resina vinil éster. Estos espectros fueron adquiridos usando un espectroscopio acoplado a un equipo Raman InVia equipado con un láser verde de longitud de onda de 532 nm, lentes objetivo de 50X, tiempo de exposición de 60 s y gradilla holográfica de 1800 líneas/mm.

Para la manufactura de los materiales compuestos modelo se usó un total de 30 g de RVE, con naftenato de cobalto (CoNap, por sus siglas en inglés) como reductor y peróxido de metil etil cetona (MEKP, por sus siglas en inglés) como oxidante. A la fracción de peso de la RVE (a temperatura ambiente de $\sim 25^{\circ}\text{C}$) se le agregó la concentración de CoNap (0.6 % p/p), agitando mecánicamente la mezcla RVE/CoNap durante 5 min y posteriormente desgasificando la mezcla al vacío durante 5 min. Seguidamente, se añadió la concentración correspondiente de MEKP (0.3 % p/p, 0.6 % p/p o 0.9 % p/p), y se agitó la mezcla RVE/CoNap/MEKP durante 1 min, para finalmente desgasificarla durante 2 min.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1. Propiedades morfológicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono

3.1.1. Distribución estadística de diámetros

La cuantificación sistemática del diámetro de las FNTCs se realizó mediante el análisis estadístico de 280 valores de diámetro medidos en 14 posiciones en la dirección longitudinal de 4 muestras diferentes de la FNTC provenientes de dos lotes de FNTCs comerciales. Sin embargo, la mayor parte de los experimentos se realizó con el lote A, por lo que se presenta únicamente el análisis de la variabilidad del diámetro de este lote. Para la caracterización mecánica dinámica el lote A se agotó y fue necesario usar una fibra con las mismas características nominales, pero proveniente del lote B. Debido a la fuerte relación estructura-propiedad de la FNTC, se determinó también el valor esperado de diámetro del lote B de fibra ($42.3 \mu\text{m}$); los resultados se detallan en el Apéndice A. La Fig. 3.1 presenta una imagen SEM representativa usada para la medición de diámetros.

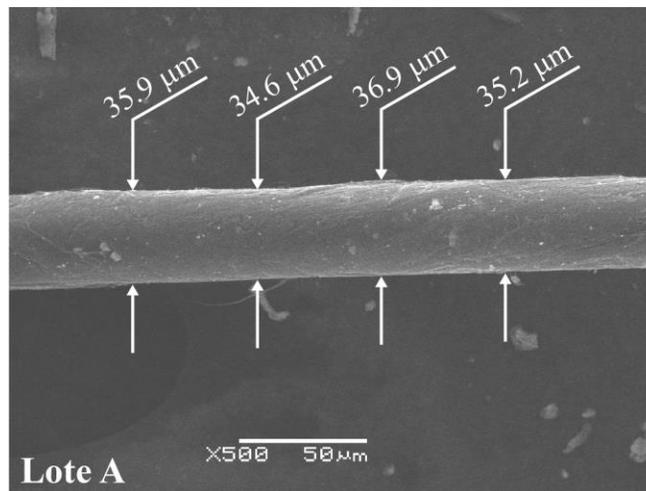


Figura 3.1 Mediciones de diámetro en la sección longitudinal de FNTCs a partir de imágenes SEM.

La Fig. 3.1 presentan solo 4 mediciones de diámetro, sin embargo, de cada imagen SEM de las fibras se tomaron 20 mediciones en su dirección longitudinal, distribuidas uniformemente con una separación de $\sim 12 \mu\text{m}$ a lo largo de la fibra ($\sim 254 \mu\text{m}$). De la figura, se observa que la FNTC tiene variaciones significativas de diámetro en su longitud, lo cual es atribuido a una velocidad de rotación no uniforme de la máquina de hilado durante la obtención de las FNTCs [82]. La Fig. 3.2 presenta la distribución estadística de las mediciones de diámetro y las curvas de ajuste de las tres distribuciones con menor valor de AD.

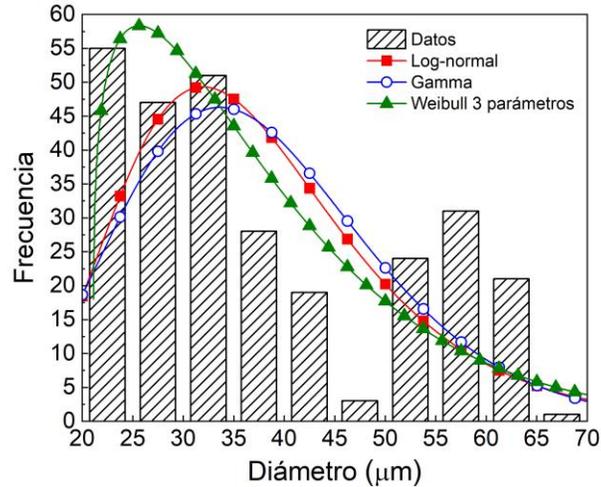


Figura 3.2 Histogramas de distribución de diámetros con curvas de ajuste de las tres funciones de distribución con menor valor de AD.

Las FNTCs exhibieron valores de diámetro entre 20 μm y 70 μm (Fig. 3.2), la mayor parte de estos (~55 %) entre 20 μm y 35 μm . Para esta fibra, la función de distribución de Weibull de 3 parámetros (AD = 4.79) se ajustó de mejor manera a la distribución asimétrica y estocástica de diámetros medidos experimentalmente. Esta distribución generó momentos estadísticos de $\mu_e = 37.9 \mu\text{m}$, $\mu_n = 34.4 \mu\text{m}$ y $\mu_o = 25.7 \mu\text{m}$, de acuerdo con las ecuaciones de momentos de las funciones de distribución y los parámetros de ubicación, forma y escala listados en las Tablas A.1 y A.2 del Apéndice A, respectivamente. La Tabla 3.1 presenta los momentos estadísticos generados con todas las distribuciones evaluadas y las diferencias porcentuales con respecto a la media (\bar{x}), mediana ($M_e(x)$) y moda ($M_o(x)$) estadística obtenidos directamente del conjunto de diámetros medidos, 37.9 μm , 34.6 μm y 24.5 μm , respectivamente, obtenidos directamente del conjunto de diámetros medidos.

Tabla 3.1 Momentos estadísticos y diferencias porcentuales con respecto a la media, mediana y moda estadística de las distribuciones evaluadas.

FNTC	Distribución	μ_e (μm)	μ_n (μm)	μ_o (μm)	$\Delta\bar{x}$ (%)	$\Delta M_e(x)$ (%)	$\Delta M_o(x)$ (%)
A	Weibull de 3 parámetros	37.9	34.4	25.7	0.00	0.58	4.90
	Log-normal	37.9	35.8	32.0	0.00	3.47	30.6
	Gamma	37.9	-	33.7	0.00	-	37.6
	Weibull de 2 parámetros	38.0	37.8	37.6	0.26	9.25	53.5
	Normal	37.9	37.9	37.9	0.00	9.54	54.7

De forma general, se observa que las distribuciones evaluadas presentaron diferencias menores a 0.26 % con respecto a \bar{x} , indicando que estas distribuciones representan adecuadamente este parámetro. Con respecto a la mediana, se aprecian diferencias mayores (hasta ~9.54 %), mientras que para la moda se presentan errores de hasta el 54.6 %, sugiriendo que las distribuciones tienen dificultades para reproducir el valor que más se repite en los datos medidos experimentalmente. Sin embargo, a pesar de no haber cumplido con criterio establecido ($V_{Crit} > AD$), se observa que el valor esperado generado por la distribución de Weibull de 3 parámetros es similar al generado por las otras distribuciones y al obtenido del promedio aritmético de los diámetros medidos (37.9 μm). Por tanto, este valor esperado de diámetro se usará en el cálculo de los valores de las propiedades que empleen el diámetro de la FNTC como valor de entrada. De modo similar, se examinó la posible variabilidad en el diámetro de la fibra por efecto de calentamiento. Se encontró que al calentar la fibra a 60°C, las variaciones en el diámetro de la fibra medidas mediante imágenes SEM se situaban dentro de la distribución estadística original de diámetros de la fibra, Apéndice B.

3.1.2. Densidad lineal y porosidad

Los valores promedio de masa para cada longitud (L) de FNTC, así como su ajuste lineal (línea roja continua) y su extrapolación al origen (línea roja punteada) se presentan en la Fig. 3.3.

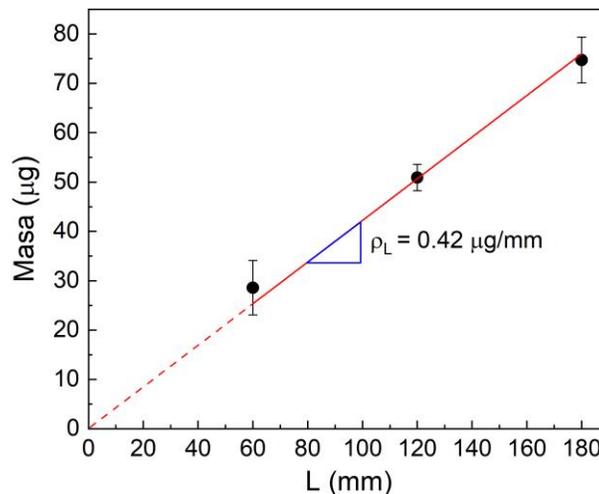


Figura 3.3 Valores promedio de masa para diferentes longitudes de FNTCs con su ajuste lineal.

Las FNTCs con $L = 60$ mm presentaron una masa de $28.6 \pm 5.52 \mu\text{g}$, las fibras con $L = 120$ mm exhibieron una masa de $50.9 \pm 2.67 \mu\text{g}$, mientras que aquellas con $L = 180$ mm tuvieron una masa de $74.7 \pm 4.62 \mu\text{g}$ (Fig. 3.3). Los valores de masa incrementaron gradualmente al aumentar la longitud de la FNTC, el ajuste lineal tiene una pendiente de 0.42, por tanto la densidad lineal de la

FNTC es 0.42 tex ($\mu\text{g}/\text{mm}$ o mg/m). La porosidad de la fibra se determinó con la Ec. (2.1); se calculó la densidad volumétrica de la FNTC (ρ_{FNTC}) a partir del valor de densidad lineal (0.42 tex) y del valor esperado de diámetro calculado en la sección 3.1.1 (37.9 μm), obteniendo una densidad volumétrica de 0.37 g/cm^3 . Asimismo, la densidad volumétrica de los NTCs (ρ_{NTC}) se determinó con la Ec. (2.2) obteniendo un valor de 0.78 g/cm^3 para los datos proporcionados por el proveedor de número de capas (3) y diámetro externo (11 nm) de los NTCs que conforman la fibra. Finalmente, sustituyendo los valores obtenidos de ρ_{FNTC} y ρ_{NTC} en la Ec. (2.1), se encontró que la porosidad de la FNTC es de 0.53, lo cual indica que el 47 % de la fibra está conformada por NTCs y el 53 % restante por espacios vacíos entre filamentos de NTCs. La Tabla 3.2 resume los valores de densidad lineal y porosidad reportados en la literatura para FNTCs sintetizadas mediante el método de hilado en seco y el método de hilado directo; al comparar los valores obtenidos con los presentados en la literatura, se observa que ambos parámetros se encuentran dentro del intervalo reportado para otras fibras (0.10-1.40 tex y 0.52-0.80). De igual forma, se observa que la densidad lineal es directamente proporcional al diámetro de la FNTC e inversamente proporcional a la porosidad. La densidad lineal de las FNTCs permite el reporte de sus propiedades específicas, reduciendo la probabilidad de imprecisiones derivadas de las irregularidades del diámetro de la fibra. Esto tiene particular importancia en las propiedades mecánicas de las FNTCs, tal como la resistencia a la tensión, la cual se ha reportado baja en fibras con alta densidad lineal.

Tabla 3.2 Valores reportados de densidad lineal, porosidad y diámetro de diferentes FNTCs.

Densidad lineal (tex)	Porosidad	Diámetro (μm)	Método de síntesis	Ref.
0.42	0.53	37.9	Hilado en seco	Este trabajo
0.82	0.71-0.80	50.0	Hilado en seco	[5]
0.34-1.40	-	9.58-57.3	-	[40]
0.10-0.40	0.52-0.78	25.0	Hilado en seco	[83]
0.03	-	8.00-13.0	Hilado directo	[84]
0.10	-	15.0	Hilado directo	[85]

3.2. Propiedades fisicoquímicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono

3.2.1. Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico (termograma TGA y DTGA) para una muestra representativa de FNTC se presentan en la Fig. 3.4. En la curva inicial de precalentamiento (cuadros negros vacíos), se observa que la FNTC presentó una disminución de masa entre el 10 y 15 % hasta los 400°C. La masa perdida a $T < 100^\circ\text{C}$ pueden ser atribuidas tanto a la evaporación del disolvente usado para densificar la fibra durante la síntesis (acetona, temperatura de evaporación de $\sim 57^\circ\text{C}$)

como a la evaporación del agua adsorbida, debido a la alta porosidad de la FNTC y a la alta humedad ambiental de Yucatán (55-77 %) [86].

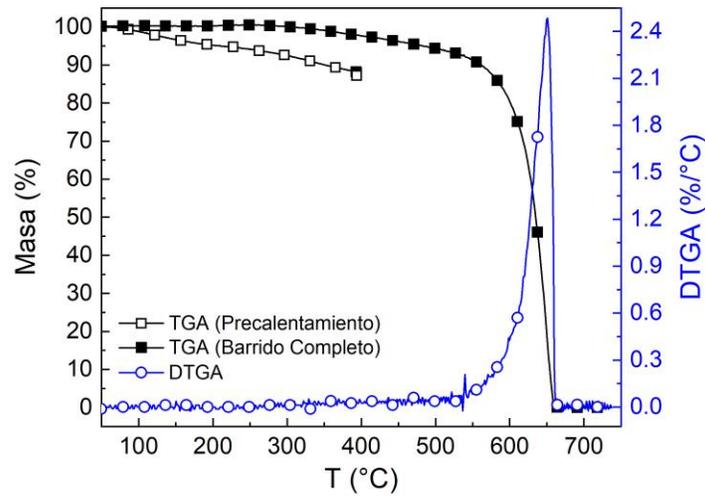


Figura 3.4 Termograma TGA y DTGA de una muestra representativa de FNTC.

De igual forma, esta pérdida de masa podría ser atribuida a la eliminación de compuestos residuales como hidrocarburos volátiles y subproductos usados en el proceso CVD con el que se sintetizan los bosques de NTCs [27]. La pérdida de masa en el intervalo $100^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$ es asociada a la evaporación de agua intersticial y a la degradación térmica del carbono amorfo y otras formas de carbono menos ordenadas (baja energía de activación para su degradación térmica) [82,87–89]. Una vez terminado el precalentamiento, se enfrió la muestra a temperatura ambiente, y se corrió un nuevo termograma de 25°C a 800°C . En este nuevo barrido de temperatura (cuadrados negros sólidos), se observan pérdidas de masa menores al 1 % para $T < 350^{\circ}\text{C}$, y de ~5 % para el intervalo $350^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$, relacionada con la eliminación de remanentes de carbono amorfo. La diferencia entre la curva de precalentamiento y el barrido de temperatura sugieren que los subproductos en la FNTC han sido eliminados durante el precalentamiento, quedando mayormente los NTCs que la conforman, y quizás una mínima cantidad de carbono no estructurado. La mayor pérdida de masa en la fibra se observa en el intervalo $550^{\circ}\text{C} < T < 650^{\circ}\text{C}$ y es atribuida a la degradación térmica de la estructura gráfica de los NTCs [27,88,90,91]. Finalmente, la curva DTGA (círculos azules vacíos) presenta un pico con cierta asimetría que inicia en $\sim 500^{\circ}\text{C}$ que alcanzó su punto máximo (temperatura de descomposición) en $\sim 650^{\circ}\text{C}$. La asimetría del pico en esta curva indica cierta presencia de carbono amorfo en la superficie de los NTCs [91]. La temperatura de descomposición ($\sim 650^{\circ}\text{C}$) es similar o ligeramente superior a las reportadas para

otras FNTCs [27,91] e indica una alta estabilidad térmica de la fibra, atribuida a la alta resistencia de los enlaces C-C con hibridación sp^2 de los NTCs que la conforman [92].

3.2.2. Análisis por espectroscopía Raman

El espectro Raman representativo de la FNTC se presenta en la Fig. 3.5. El espectro Raman unipuntual (bidimensional) se presenta en la Fig. 3.5a mientras que el análisis de un barrido de línea de 10 μm de largo en la zona central de la FNTC se presenta en la Fig. 3.5b.

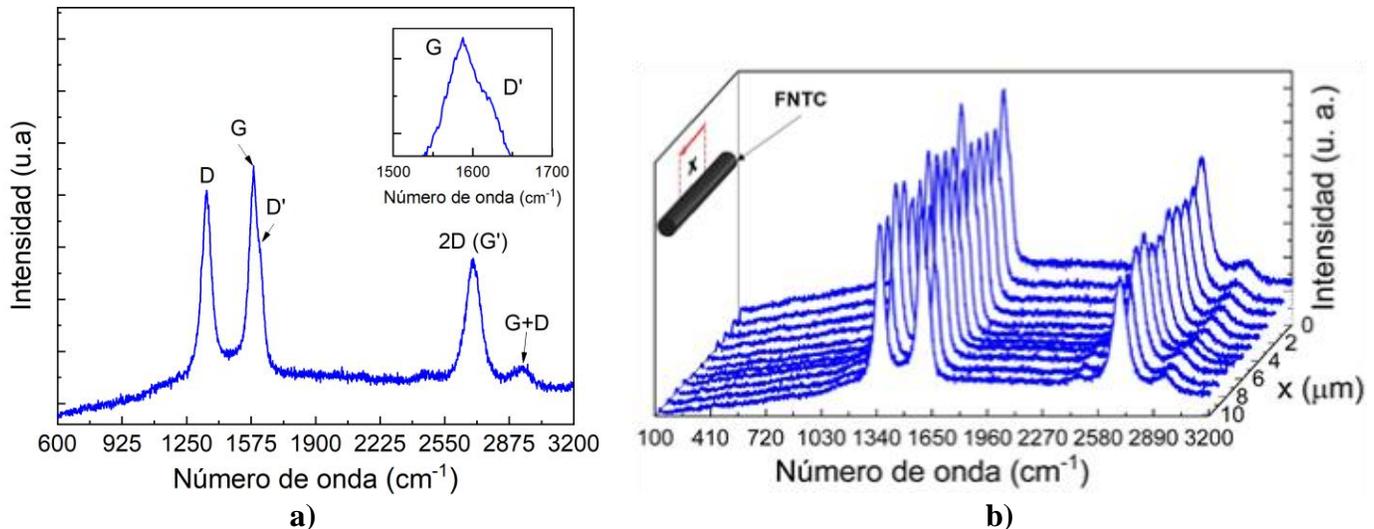


Figura 3.5 Espectro Raman de las FNTCs. a) Análisis de punto, b) análisis de línea en la región central de la FNTC.

Todas las muestras analizadas presentaron bandas prominentes en tres posiciones específicas de número de onda a $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.5a). La primera de ellas, ubicada a $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la banda *D*, la cual es una banda característica de nanoestructuras de carbono con hibridación sp^2 ; esta banda es originada por los modos de respiración de los anillos de carbono correspondiente a un modo de dispersión Raman de segundo orden que requiere la presencia de un defecto para su activación y por tanto proporciona información sobre defectos estructurales y desorden cristalino en la estructura gráfica de la muestra [88,93–95]. De igual forma, se observa la presencia de dos bandas pequeñas, la banda *G* ($\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$) y la banda *D'* ($\sim 1618 \text{ cm}^{-1}$). La banda *G* corresponde a un modo de dispersión Raman de primer orden originado por un modo fonónico doblemente degenerado, relacionado con las vibraciones tangenciales en el plano producidas por el estiramiento de los enlaces carbono-carbono [88,93,95,96]. La banda *D'* es asociada con defectos que causan la pérdida de simetría en las nanoestructuras y se explica mediante la teoría de doble resonancia [95,97]. Finalmente, una última banda se ubicó en ~ 2650

cm⁻¹ (banda G' , también llamada $2D$), correspondiente a un proceso de dispersión Raman de segundo orden activado por un proceso de doble resonancia [93]. Este modo de activación causa una fuerte dependencia a perturbaciones en la estructura electrónica del material, y por ello, esta banda es comúnmente usada para clasificar las variantes del grafeno en función del número de capas y la forma de apilamiento entre estas [93]. La razón de intensidad de la banda D con respecto a G (I_D/I_G) se usa para el análisis comparativo sobre la cantidad de defectos en nanoestructuras de carbono. La Tabla 3.3 resume el valor promedio y la desviación estándar de la posición de las bandas Raman de la FNTC, el ancho a media altura, así como su razón I_D/I_G ; este análisis estadístico se obtuvo a partir de 99 espectros Raman, adquiridos mediante un barrido de línea de 10 μm de longitud en tres zonas (extremos y centro) de 3 muestras de FNTCs.

Tabla 3.3 Características de las bandas Raman de las FNTCs.

FNTC	Posición de la banda (cm ⁻¹)					I_D/I_G
	Banda D	Banda G	Banda D'	Banda G'_1	Banda G'_2	
	1332.1 \pm 0.3	1584.6 \pm 0.3	1616.9 \pm 0.4	2639.8 \pm 5.8	2671.9 \pm 3.1	1.67 \pm 0.10
FNTC	Ancho a media altura (cm ⁻¹)					-
	Banda D	Banda G	Banda D'	Banda G'_1	Banda G'_2	-
	43.3 \pm 1.2	33.9 \pm 1.2	28.8 \pm 1.4	41.6 \pm 5.9	37.4 \pm 3.2	-

La razón I_D/I_G obtenida para la FNTC (Tabla 3.3) es similar a los valores reportados para NTCs de pared múltiple [95] y otras FNTCs [20,27,98], permitiendo inferir que los NTCs que componen la fibra contienen una cantidad significativa de defectos estructurales. Este parámetro se encuentra gobernado por las características de los NTCs constituyentes, tales como su diámetro, longitud y número de capas y tiene particular influencia en las propiedades mecánicas de las fibras, como el módulo elástico y la resistencia a la tensión [20]. Del análisis de línea del espectro Raman (Fig. 3.5b) se observa que a lo largo de las 10 μm de fibra analizada, la FNTC exhibió las mismas bandas Raman características descritas previamente. De la Tabla 3.3, se observa que la desviación estándar del ancho a media altura para todas las bandas fue menor a 5.9 cm⁻¹ (correspondiente a la banda G'_1), sugiriendo una alta homogeneidad en la composición química de la FNTC. Sin embargo, también es posible observar una variación en las intensidades de las bandas del espectro Raman, lo cual indica que la composición estructural de la FNTC no es del todo homogénea. Esto es atribuido a los diferentes tipos de NTCs (pared simple, doble o múltiple) y a la densidad de NTCs en los filamentos que conforman la FNTC, así como a variaciones estructurales (ángulo de hilado, porosidad) ocasionadas por la velocidad de hilado no uniforme durante la síntesis de las fibras [66].

Asimismo, este análisis de línea de 10 μm de longitud en la zona central de la FNTC (Fig. 3.5b, Tabla 3.3) se usó para determinar la variabilidad experimental en las posiciones de las bandas Raman de la FNTC a deformación cero. Para obtener la curva de calibración de las posiciones de las bandas Raman de la FNTC como función de la deformación, se analizaron las posiciones de cada banda Raman para niveles de deformación entre 0 y 4.17 %. A diferencia de la fibra de Twaron (Apéndice C), la banda a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ de la FNTC no presentó un corrimiento claro o estadísticamente significativo, probablemente debido a que el cambio en la distancia de enlace entre estos es muy pequeño. Para las FNTCs se determinó que la banda *D* sufrió el mayor desplazamiento hacia menores valores de número de onda, lo cual es asociado al estiramiento de los enlaces C-C en la estructura gráfica de los NTCs [99]. La variabilidad máxima obtenida para la posición de la banda *D* fue de 0.37 cm^{-1} . La Fig. 3.6 presenta los valores promedios y la desviación estándar de los espectros Raman de la banda *D* obtenidos del análisis de línea en $10\text{ }\mu\text{m}$ para cada nivel de deformación.

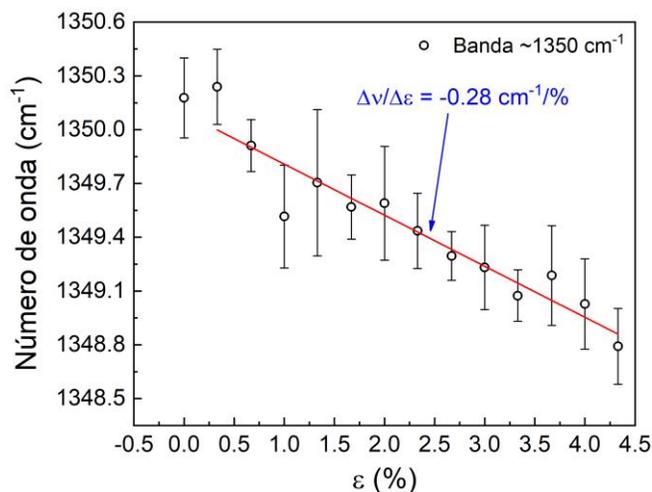


Figura 3.6 Desplazamiento de la banda *D* de las FNTCs en función de la deformación aplicada.

La Fig. 3.6 muestra que para $\varepsilon < 0.5\%$, la banda *D* no exhibe desplazamientos hacia menores valores de número de onda. Este comportamiento indica que los estiramientos de los enlaces C-C de los NTCs individuales que la constituyen fueron nulos o mínimos y por lo tanto, se puede asumir que a este nivel de deformación solo tienen lugar rearrreglos estructurales de los filamentos (deslizamiento, unión y separación) que conforman la FNTC [29,100,101]. Para $\varepsilon > 0.5\%$ se observa un ligero desplazamiento de la posición de la banda *D* hacia menores valores de número de onda. Este desplazamiento de la banda indica que para este nivel de deformación existen una modificación en la frecuencia de vibración de los enlaces C-C de los NTCs debido al estiramiento

de estos para redistribuir la energía suministrada por el estímulo mecánico. El ajuste lineal a los datos para $\varepsilon > 0.5\%$ genera una sensibilidad $d\Delta\nu/d\varepsilon = -0.28\text{ cm}^{-1}/\%$. Esta sensibilidad Raman a la deformación es un orden de magnitud menor que la calculada para la fibra de Twaron (Apéndice C) y hasta dos órdenes de magnitud menor que para las fibras de carbono. Esto indica que para deformaciones unitarias mayores a 0.5% existe un pequeño cambio de distancias de enlace atómico en la respuesta Raman. Lo anterior puede sugerir que la mayor parte de la energía de deformación aplicada en los ensayos de tensión y DMA se consume en la reorganización estructural de los filamentos. Para fibras de ingeniería de sección transversal continua (Twaron y FC), ha sido reportado que esta sensibilidad depende del módulo elástico, la cristalinidad, y el grado de alineamiento molecular de la fibra. Debido a que estas fibras poseen un alto alineamiento de los enlaces C-C de sus cadenas principales y que son directamente deformados, se produce una modificación en sus patrones de vibración y por tanto, en la posición de las bandas Raman [78]. En este sentido debido a la compleja morfología de las FNTCs y su elevada porosidad (carácter discontinuo), una considerable fracción de la energía de deformación se consume en el reacomodo de los filamentos, en lugar de la deformación directa de los enlaces C-C.

3.3. Propiedades termo-mecánicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono

3.3.1. Respuesta mecánica a tensión uniaxial

La respuesta mecánica representativa de las FNTCs sometidas a ensayos cuasi-estáticos de tensión uniaxial a diferentes longitudes de prueba y una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min se presenta en la Fig. 3.7.

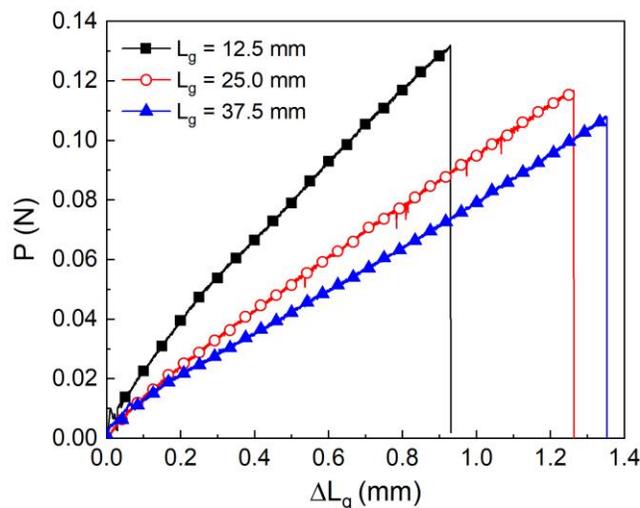


Figura 3.7 Carga (P) vs desplazamiento (ΔL_g) para tres longitudes de FNTCs.

Tabla 3.4 Propiedades mecánicas a tensión uniaxial de FNTCs.

L	P_{max} (N)	ΔL_{g-max} (mm)	Resistencia específica (N/tex)	Módulo específico (N/tex)	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo elástico aparente (GPa)	Deformación máxima aparente (%)
12.5	0.13 ± 0.01	0.88 ± 0.11	0.31 ± 0.03	4.15 ± 0.56	116 ± 10.2	1.55 ± 0.21	7.04 ± 0.88
25.0	0.11 ± 0.01	1.09 ± 0.29	0.26 ± 0.03	6.19 ± 1.60	95.3 ± 9.31	2.30 ± 0.60	4.36 ± 1.15
37.5	0.10 ± 0.01	1.40 ± 0.31	0.24 ± 0.03	6.57 ± 1.49	87.7 ± 10.8	2.44 ± 0.55	3.74 ± 0.83

Las propiedades específicas muestran una ligera disminución de la resistencia específica y un incremento en el módulo elástico específico al aumentar L_g de los especímenes; considerando la densidad lineal de la fibra (0.42 tex), esto indica que los valores obtenidos pueden variar en función de la L_g . Las propiedades mecánicas calculadas al asumir una sección transversal uniforme sugieren que el módulo elástico incrementó al aumentar la L_g , mientras que la resistencia a la tensión y la deformación máxima aparente disminuyeron. La disminución de la resistencia a la tensión para mayores L_g es atribuida a una mayor cantidad de defectos contenidos en la longitud de la fibra [102]. La presencia de estos defectos causa discontinuidades en su microestructura, las cuales promueven la falla prematura del material a medida que la L_g incrementa. Por su parte, la deformación máxima y el módulo elástico son consideradas propiedades materiales, independientes de factores geométricos como la L_g . Por ello, y considerando la escala dimensional del ensayo (centímetros), las diferencias obtenidas al incrementar L_g se asocian a artificios causados por el cálculo de estas propiedades con base en el desplazamiento de cabezal de la máquina de pruebas universales. Lo anterior se debe a que la flexibilidad aparente no solo considera la rigidez de la muestra, sino también la rigidez de la máquina de pruebas universales (celda de carga y mordazas de sujeción) [79]. Por lo tanto, para obtener las propiedades mecánicas reales de la FNTC se calculó la flexibilidad aparente (C_a) para las tres longitudes de fibra usadas (Fig. 3.8).

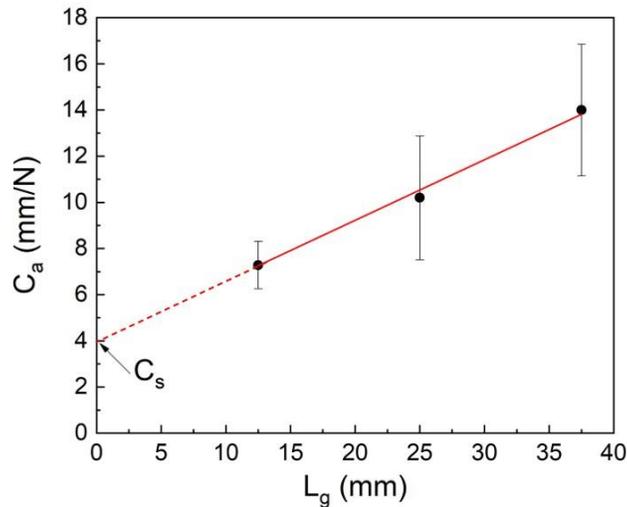


Figura 3.8 Flexibilidad aparente para diferentes longitudes de FNTCs.

Al aumentar la longitud de prueba, C_a aumenta a valores mayores (Fig. 3.8); la pendiente obtenida del ajuste lineal de la gráfica C_a vs. L_g corresponde a la flexibilidad por unidad de longitud de FNTC, cuyo valor fue $m = 0.26$ N. Asimismo, se observó que la flexibilidad aparente del sistema (C_s , determinada en $L = 0$, línea roja punteada) es 3.97 mm/N. A partir del valor de m y con base en la Ec. (2.3) se obtuvo que el módulo elástico longitudinal real o corregido (E_R) de las FNTCs, que es 3.38 GPa. Este valor es independiente de L_g y contiene la corrección de la flexibilidad aparente del sistema. A partir de este análisis y comparando los valores de módulo elástico listados en la Tabla 3.4, es posible asegurar que al ensayar las FNTCs a tensión uniaxial considerando una sola L_g puede generar errores de hasta 54 % con respecto a E_R , especialmente para L_g cortas. Al aplicar la corrección de C_s a C_a , se obtuvieron valores de deformación máxima real de ~ 2.7 %, los cuales son independientes de la L_g , usada en la prueba (propiedad material). Comparando con los valores de deformación máxima aparente en la Tabla 3.4, se observa que se producen errores de hasta 1.6 veces con respecto a este valor de deformación máxima real.

Debido a la fuerte relación estructura-propiedad de las FNTCs, las propiedades mecánicas reportadas en la literatura son muy amplias. Por ejemplo, Jayasinghe *et al.* [41] reportaron que el módulo elástico y la resistencia a la tensión de FNTCs sintetizadas mediante hilado en seco se encontraron entre 1.6-6.5 GPa y 168-278 MPa, respectivamente, los cuales son similares a los valores obtenidos en el presente estudio (3.38 GPa y 87.7-116 MPa). En otros trabajos, el módulo elástico ingenieril de la FNTC ha sido reportado entre 6.5 y 357 GPa y la resistencia a la tensión entre 0.36 y 1.91 GPa [5,42,43,102–104]. Con respecto a las propiedades mecánicas usando el enfoque textil, se han reportado valores de esfuerzo específico o tenacidad entre 0.62 y 0.95 N/tex

y de módulo específico entre 37.4 y 397 N/tex para otras FNTCs sintetizadas por hilado en seco [84,104]. Desde el punto de vista material, la variabilidad en las propiedades mecánicas proviene de las diferencias en el método de síntesis, así como de las características de los NTCs constituyentes tales como su longitud, diámetro externo e interno y número de capas [105]. Otros factores que contribuyen a la variabilidad en las propiedades obtenidas son parámetros estructurales en la microescala como la porosidad y ángulo de hilado, así como parámetros experimentales de la prueba mecánica como la velocidad de deformación y la longitud de fibra ensayada. Otro factor de variabilidad, incluso para una misma FNTC, es la elección del valor de diámetro para el cálculo de las propiedades ingenieriles. Por ejemplo, en el presente trabajo, para una L_g de 25 mm se obtiene un valor de módulo elástico de 1.02 GPa si se usa el valor extremo menor de la distribución de diámetros de la Fig. 3.2 (32 μm); sin embargo, si se usa el valor extremo mayor de la distribución de diámetros (56 μm) se obtiene un valor de módulo elástico de 3.14 GPa. Esto representa una incertidumbre de $\sim 55\%$ y de $\sim 37\%$ con respecto al módulo elástico obtenido al usar el valor esperado de diámetro (37.9 μm), remarcando la importancia de usar el enfoque textil con el fin de evitar imprecisiones al reportar las propiedades mecánicas de las FNTCs ya que no se tratan de monofilamentos, sino una estructura hilada de nanofilamentos.

3.3.2. Respuesta mecánica dinámica

La Fig. 3.9 muestra las curvas representativas de los resultados del análisis mecánico dinámico en función de la temperatura para una carga estática de 18 mN, como se describe en la sección 2.5.2.

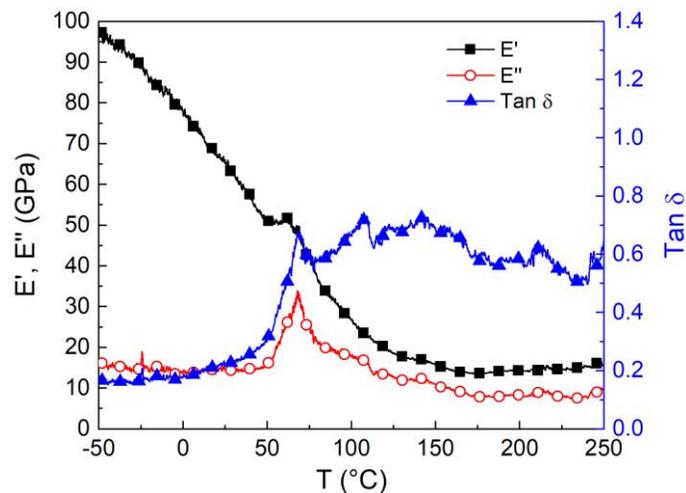


Figura 3.9 Termograma de DMA de FNTCs en función de la temperatura.

El módulo de almacenamiento E' (Fig. 3.9, cuadros negros sólidos) decrece rápidamente al aumentar la temperatura; para la muestra representativa ilustrada, el valor de E' fue de ~ 100 GPa

para $T = -50^{\circ}\text{C}$, mientras que para $T = \sim 30^{\circ}\text{C}$ su valor fue de 60 GPa. Para $T > 60^{\circ}\text{C}$, E' disminuyó gradualmente hasta alcanzar valores relativamente estables de ~ 20 GPa en $T > 125^{\circ}\text{C}$, con cambios menores al 5 % después de esta temperatura. El módulo de pérdida E'' (círculos rojos vacíos) presentó valores relativamente constantes en todo el intervalo de temperatura, observándose únicamente un pico abrupto en $T = \sim 50^{\circ}\text{C}$. Posterior a esta temperatura, E'' decreció hasta alcanzar un valor cercano al inicial. Por su parte, $\tan \delta$ (triángulos azules sólidos) incrementó con una tendencia aproximadamente exponencial de ~ 0.2 a ~ 0.6 en $-50^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$, oscilando alrededor de 0.6 para temperaturas posteriores a este intervalo. Estas tendencias en los comportamientos de E' y E'' se observaron en las más de 30 muestras ensayadas, a pesar de la variabilidad natural en la respuesta mecánica dinámica de la FNTC, atribuida a la composición heterogénea de la fibra, tal como se discutió en las secciones 3.2.1 y 3.2.2. A diferencia de los materiales sólidos continuos como los polímeros y los metales que adquieren sus propiedades de disipación mediante cambios de fase como las temperatura de transición vítrea y de fusión, las FNTCs lo hacen principalmente a través de modificaciones en su estructura [29,101]. El análisis termogravimétrico presentado en la Fig. 3.4 demuestra que la degradación térmica de los NTCs inicia en $T = \sim 550^{\circ}\text{C}$, razón por la cual, los cambios producidos en E' para $T > 130^{\circ}\text{C}$ no pueden atribuirse a la degradación del material. De igual forma, del TGA también se observa que, si la FNTC no se precalienta, ciertos subproductos del proceso de síntesis, así como formas de carbono no ordenadas pueden no ser eliminadas, provocando cambios estructurales al modificar la porosidad de la FNTC y la reorganización de los filamentos que la conforman. Por tanto, el alineamiento y el rearrreglo de los filamentos de NTCs, el deslizamiento de filamentos y la unión-separación de estos mismos son considerados como los principales factores que propician la respuesta mecánica dinámica de las FNTCs [29,101]. La transferencia de carga en las FNTCs es realizada por los filamentos de NTCs y controlada por el número de contactos entre ellos [103]. A medida que los cambios estructurales ocurren, los filamentos de NTCs pueden estar orientándose a la dirección de la carga, y reduciendo el número de puntos de contactos entre ellos y, por tanto, la transferencia de carga de la fibra, propiciando que el material se rigidice. Por otra parte, el aumento de E'' hasta antes de $T = 65^{\circ}\text{C}$ puede ser atribuido al mecanismo de disipación de unión-separación de filamentos de NTCs, originado por la modificación de puntos de contacto entre estos durante la aplicación de cargas cíclicas. Después de esta temperatura, los filamentos de NTCs no pueden disipar más energía a través de este mecanismo debido a que han alcanzado el máximo nivel de relajación. Lo anterior

se explica con los resultados obtenidos en la sección 3.2.2 en donde se encontró que las bandas Raman de la FNTC exhiben un ligero desplazamiento hacia menores valores de número de onda. Esto indica que solo una pequeña parte de la deformación aplicada se consume mediante la deformación de los enlaces C-C de los NTCs que conforman la FNTC, y que la mayor parte se consume mediante rearrreglos estructurales de la misma.

Con el fin de investigar el efecto del precalentamiento en la respuesta mecánica dinámica de la FNTC, las fibras se calentaron hasta 60°C durante 2 h sin la aplicación de carga dentro del equipo DMA. Posteriormente, se realizó el DMA desde temperatura ambiente hasta 250°C.

La Fig. 3.10 muestra el termograma de las FNTCs después del tratamiento de secado. Al comparar la Fig. 3.10 con la Fig. 3.9, se puede observar que al precalentar la FNTC se observan aproximadamente las mismas tendencias en los comportamientos de E' y E'' que en las FNTCs sin precalentamiento. Sin embargo, es posible observar que el decaimiento de E' es menos abrupto; asimismo, se observa que para E'' , el pico prominente observado entre 50°C y 75°C desaparece. De acuerdo con lo observado en el termograma TGA de precalentamiento (Fig. 3.4) para ese valor de T , se ha perdido ~5 % de la masa total de la fibra, lo cual indica que la evaporación de algunos de los subproductos de la síntesis de la fibra ocurre durante la prueba de DMA. Esta evaporación de subproductos puede propiciar el movimiento y el reacomodo estructural de los filamentos que conforman la FNTC.

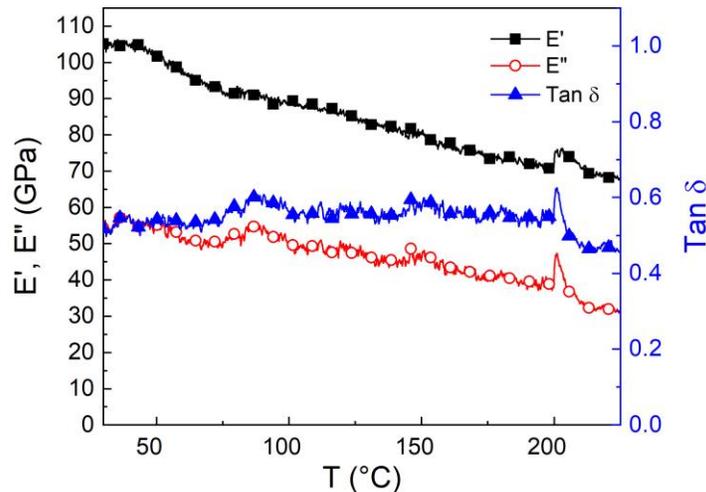


Figura 3.10 Termograma de DMA de FNTCs después del tratamiento de secado en función de la temperatura.

La respuesta mecánica dinámica de las FNTCs como función de la frecuencia (f) para $T = 30^\circ\text{C}$ se presenta en la Fig. 3.11. La zona entre 1-17 Hz no presentó variaciones importantes respecto al

valor de 18 Hz, por lo que esta región no se presenta en la Fig. 3.11. Para todo el intervalo de frecuencias evaluado ($18 \text{ Hz} < f < 48 \text{ Hz}$), E' y E'' presentaron un comportamiento creciente, indicando un comportamiento de rigidización con la frecuencia. De igual forma, se observó que en $f = 48 \text{ Hz}$, E'' incrementó $\sim 700 \%$ en comparación con E' que incrementó $\sim 250 \%$ con respecto a sus valores iniciales ($f = 18 \text{ Hz}$). Lo anterior resultó en un comportamiento creciente de $\text{Tan } \delta$ al aumentar f , el cual tuvo un valor de ~ 0.40 en $f = 18 \text{ Hz}$ y de ~ 1.20 en $f = 48 \text{ Hz}$. Estos elevados valores de la razón de amortiguamiento indican que la FNTC es un material con propiedades de disipación de energía sobresalientes. Lo anterior es atribuido a que durante las carga cíclica, los NTCs de los filamentos que conforman la FNTC sufren modificaciones estructurales y disipan energía a través de mecanismos como la de apertura/cierre [29,101].

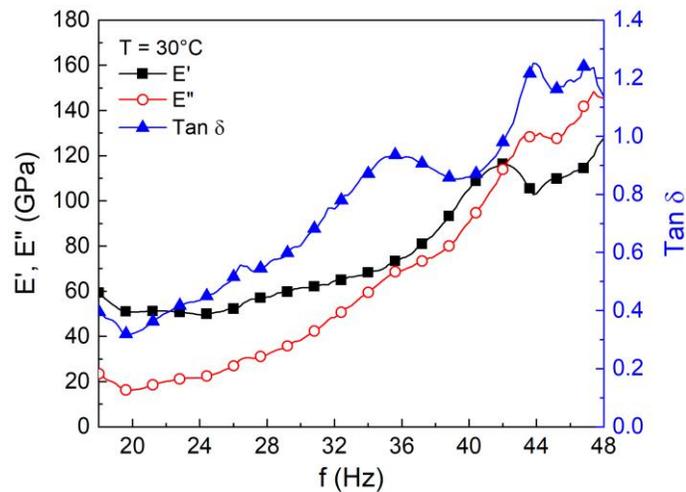


Figura 3.11 DMA a tensión de FNTCs en función de la frecuencia.

La apertura de NTCs adyacentes consume energía para sobreponerse a los enlaces de fuerzas secundarias de van der Waals, mientras que el cierre no requiere un consumo de energía. Otro mecanismo que contribuye a la disipación de energía en la FNTC es el proceso de unión-separación, el cual se diferencia del mecanismo anterior debido a que este genera cambios irreversibles en la morfología de la fibra [29]. Además, la fricción entre filamentos tiene un papel importante como mecanismo de disipación de energía, la cual depende de factores como el contacto entre dichos filamentos (ángulo de hilado y porosidad) y la velocidad de deformación. Para bajas velocidades de deformación (menores frecuencias) los filamentos de NTCs tienen tiempo suficiente para alinearse longitudinalmente y relajarse mientras que, al incrementar la frecuencia, la relajación de los filamentos de NTCs ocurre a una velocidad más lenta que la deformación aplicada, y la redistribución de la deformación es más difícil [42].

3.4. Conductividad eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono en corriente directa y corriente alterna

3.4.1. Respuesta eléctrica ante corriente directa

La Fig. 3.12 presenta la variación de R_0 en el tiempo de tres muestras seleccionadas de FNTCs (de 10 caracterizadas), que presentaron el valor máximo (muestra 5), el valor mínimo (muestra 7) y el valor más cercano al promedio (muestra 10) del parámetro razón señal-ruido (RSR). Es importante notar que, a pesar de la alta variabilidad estructural de las FNTCs observada en el análisis Raman, todos los valores de resistencia eléctrica para una L_g de 25 mm se encontraron entre 1050-1100 Ω , indicando una variabilidad entre muestras menor al 5 %.

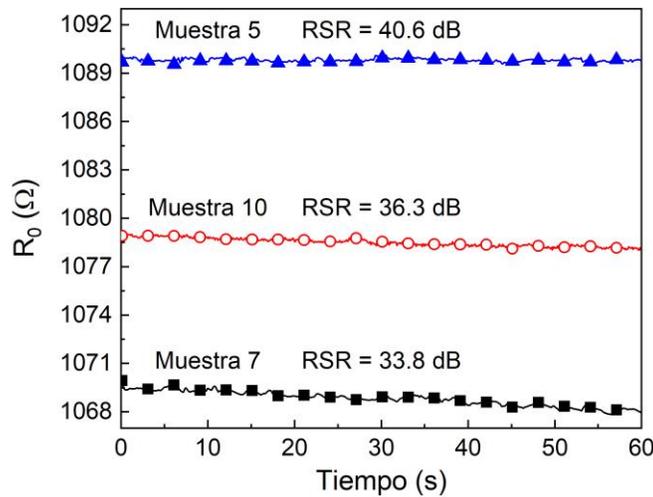


Figura 3.12 Resistencia eléctrica de tres muestras de FNTCs con sus respectivos valores de RSR.

También es posible observar (Fig. 3.12) la presencia de ligeras oscilaciones en la señal eléctrica de las FNTCs, las cuales han sido reportadas como una característica del material y son asociadas a efectos dieléctricos [106], polarización interfacial [107,108] y ruido electrónico [109,110]. Sin embargo, estas oscilaciones exhiben diferencias menores al 0.04 % con respecto al valor promedio de R_0 (1074 ± 16.6), reflejándose en valores de RSR de 33.8-40.6 decibelios (dB) e indicando que la señal de resistencia eléctrica de las FNTCs es altamente estable en el tiempo. A pesar de ser un material discontinuo, esta estabilidad puede ser atribuida a la gran cantidad de caminos conductores presentes en la estructura de la FNTC, los cuales son generados en su mayoría por los NTCs alineados dentro de una misma fibrilla. Adicionalmente, aunque en menor medida, el ángulo de hilado puede propiciar la formación de más caminos conductores, generando más puntos de contactos entre filamentos que reducen la resistencia de contacto entre NTCs y faciliten el flujo de carga en la fibra [44]. El resumen de las propiedades eléctricas calculadas usando el enfoque

ingenieril y el textil, así como la comparación con los valores reportados en la literatura para otras FNTCs se presenta en la Tabla 3.5. El cálculo de la conductividad eléctrica como una fibra de sección transversal continua (σ_e) consideró un diámetro de 37.9 μm (sección 3.1.1), mientras que el cálculo de la conductividad eléctrica como una fibra textil (σ_{esp}) consideró una densidad lineal de 0.42 tex (sección 3.1.2).

Tabla 3.5 Propiedades eléctricas de FNTCs hiladas en seco.

	Este trabajo	Literatura	Ref.
R_0/L (Ωmm^{-1})	42.9 ± 0.67	25-27.4	[31,45]
σ_e (Sm^{-1})	$2.06 (\pm 0.03) \times 10^4$	$(1.17-5.84) \times 10^4$	[5,25,32,44,45,111,112]
σ_{esp} ($\text{Sm}^2\text{kg}^{-1}$)	55.5 ± 0.01	34.1-73.0	[5,32,44,111,112]
RSR (dB)	36.3 ± 2.12	29.0	[81]

3.4.2. Respuesta eléctrica ante corriente alterna

Las curvas obtenidas de la caracterización eléctrica en AC para el módulo de impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ) de las diez FNTCs caracterizadas (M1 a M10) como función de la frecuencia (f , barrido de frecuencia entre 20 Hz y 2 MHz) se presentan en la Fig. 3.13.

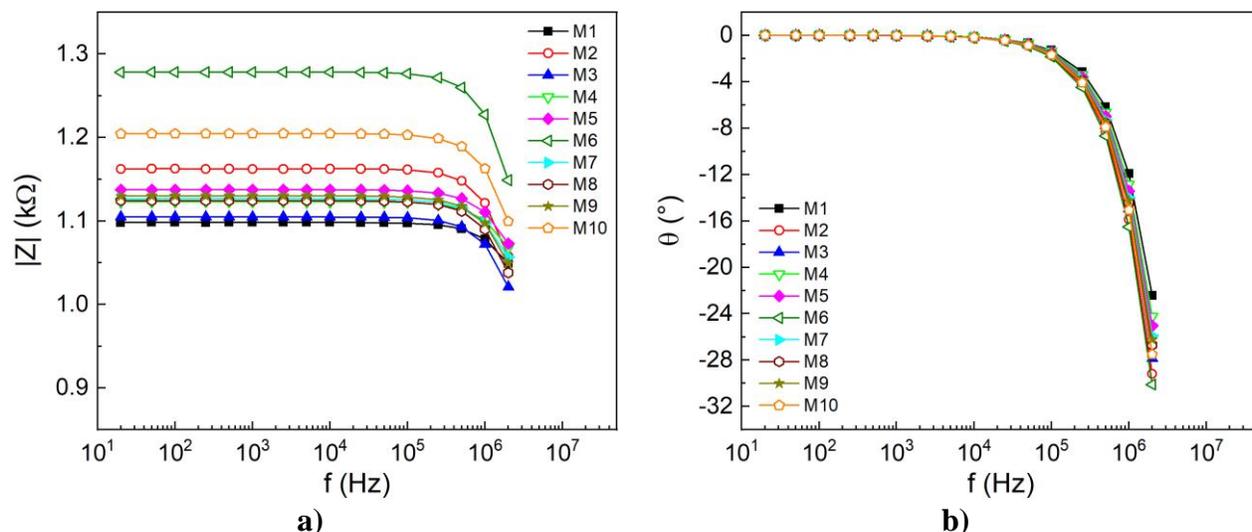


Figura 3.13 Respuesta eléctrica de FNTCs ante corriente alterna como función de la frecuencia. a) Módulo de impedancia ($|Z|$), b) ángulo de fase (θ).

La curva de $|Z|$ (Fig. 3.13a) exhibe un comportamiento constante a frecuencias menores a 10^5 Hz, mientras que para frecuencias más altas ($f > 10^5$ Hz) decrece ligeramente hasta alcanzar un decaimiento máximo de ~11 % en 2 MHz. Los valores de $|Z|$ para las muestras analizadas se encontraron entre 1.00-1.30 k Ω , los cuales fueron cercanos al intervalo obtenido en las mediciones de resistencia eléctrica en DC (1.05-1.10 k Ω). Por su parte, la curva de θ (Fig. 3.13b) también mostró un comportamiento constante (valor cercano a 0) para $f < 10^4$ Hz, mientras que para

frecuencias más altas exhibió un decaimiento abrupto hacia valores negativos, alcanzando valores entre -20° y -30° en 2 MHz. La Fig. 3.14 presenta las curvas con los valores promedio y desviación estándar de $|Z|$ y θ con respecto a la frecuencia, calculadas con base en las mediciones de las 10 muestras de FNTCs.

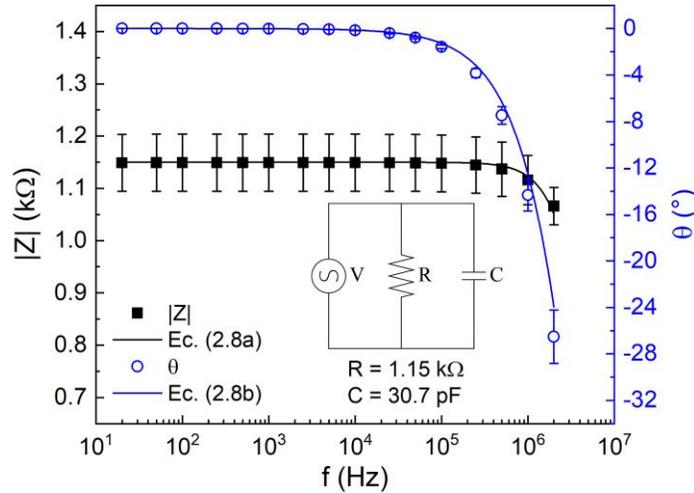


Figura 3.14 Valores promedio de $|Z|$ y θ en barrido de frecuencias con sus respectivas curvas de ajuste al modelo de circuito RC en paralelo.

Estas curvas se ajustaron a varios modelos de circuitos eléctricos resistor-capacitor (RC) usando la herramienta “Global Fit” del software Origin[®] para determinar la contribución de cada elemento a la impedancia eléctrica de las FNTCs. Esta herramienta ajustó simultáneamente las curvas generadas por las Ecs. (2.8a) y (2.8b), obteniendo los valores de R y C que producen el mejor ajuste para ambas funciones mediante el algoritmo de iteración Levenberg-Marquardt. Con ello, se encontró que el modelo de circuito RC con dos elementos en paralelo (inserto en la Fig. 3.14) describió de mejor manera el comportamiento eléctrico de las FNTCs. A partir del ajuste matemático de este modelo a los datos experimentales (Fig. 3.13), se aproximó la contribución de las componentes resistiva y capacitiva a $R = 1.15$ k Ω y $C = 30.7$ pF. De la Ec. (2.5) se sabe que la reactancia (X) está dada por la diferencia de la contribución del inductor (X_L) menos la contribución del capacitor (X_C). De este modo, observando en la Fig. 3.13b que θ tiende a valores más negativos para $f > 10^4$ Hz, es posible determinar que las FNTCs presentan efectos inductivos muy pequeños en proporción a los capacitivos y que la reactancia de estas FNTCs es dominada por la parte capacitiva (X_C). Sin embargo, a pesar de la existencia de una contribución capacitiva en la respuesta de impedancia, el comportamiento eléctrico de las FNTCs a bajas frecuencias se encuentra fuertemente dominado por la componente resistiva. Esto se confirma con el hecho de que el ajuste

de R en el modelo RC (Fig. 3.14) genera valores muy cercanos a los medidos en la caracterización eléctrica en DC (Tabla 3.5), los cuales a su vez son muy similares a los valores de $|Z|$ medidos a bajas frecuencias ($f \leq 10^4$ Hz) en la Fig. 3.13a.

El comportamiento eléctrico de la FNTC puede ser explicado desde su estructura morfológica jerárquica, la cual se encuentra formada por filamentos de NTCs con un alineamiento preferencial en la dirección del hilado. De acuerdo con las características morfológicas de la FNTC ($d = 37.9$ μm , $\phi = 0.53$) se estima que el número de filamentos ($d = 50$ nm) contenidos en su sección transversal es de $\sim 500,000$ elementos. Asimismo, considerando que los NTCs que conforman los filamentos tienen longitudes de ~ 500 μm , el número de NTCs en la longitud de fibra usada en las caracterizaciones (25 mm) es de ~ 100 , resultando en ~ 100 puntos de contacto en cada uno de los 1×10^5 filamentos que conforman la FNTC. Dado que la mayor parte de la resistencia eléctrica global en arreglos macroscópicos de NTCs está dada por la resistencia eléctrica entre puntos de cruce de filamentos (resistencia de contacto), y la FNTC genera un gran número de puntos de contacto, es posible esperar que el comportamiento eléctrico de la fibra se encuentre dominado por la componente resistiva [44,113]. Sin embargo, la alta porosidad de la FNTC (0.53) indica la presencia de una gran cantidad de espacios vacíos entre estos filamentos, los cuales actúan como un medio dieléctrico entre los filamentos y propician que el material se comporte como un capacitor de placas paralelas [113]. A bajas frecuencias, el flujo de corriente que circula por la FNTC es lo suficientemente lento para permitir la descarga completa de los microcapacitores formados, haciendo que su influencia sea poca en comparación con la resistiva. Sin embargo, conforme aumenta f , el proceso de carga es tan rápido que no permite la descarga completa del microcapacitor, propiciando la acumulación de cargas en la superficie de los filamentos de NTCs. De acuerdo con investigaciones previas, esta acumulación de cargas puede provocar la flexión de los filamentos de NTCs que por la acción de fuerzas electrostáticas reducen la distancia de separación entre ellas y provocan que el valor de capacitancia aumente, haciendo que sus efectos sean más notorios en la respuesta de impedancia para $f > 10^4$ Hz [113]. Otros autores han medido la respuesta eléctrica en corriente alterna de FNTCs, encontrando un comportamiento influenciado también por la contribución inductiva al aumentar la frecuencia (ángulos de fase positivos) [45]. Este comportamiento es atribuido a la formación de inductores formados por NTCs metálicos entrelazados entre sí. Las diferencias con respecto a lo obtenido en este trabajo pueden ser atribuidas al ángulo de hilado, al diámetro y a la porosidad de la FNTC, así como a la longitud de

prueba de la muestra, ya que se espera que la contribución relativa de la respuesta resistiva, capacitiva, e inductiva de la fibra sea fuertemente dependiente de su microestructura, y por lo tanto, de su método de síntesis.

3.5. Propiedades electromecánicas de fibras hiladas de nanotubos de carbono a tensión uniaxial

3.5.1. Respuesta piezorresistiva

La respuesta piezorresistiva de las FNTCs adquirida al medir la resistencia eléctrica de manera simultánea a las pruebas mecánicas de tensión hasta falla se presenta en la Fig. 3.15.

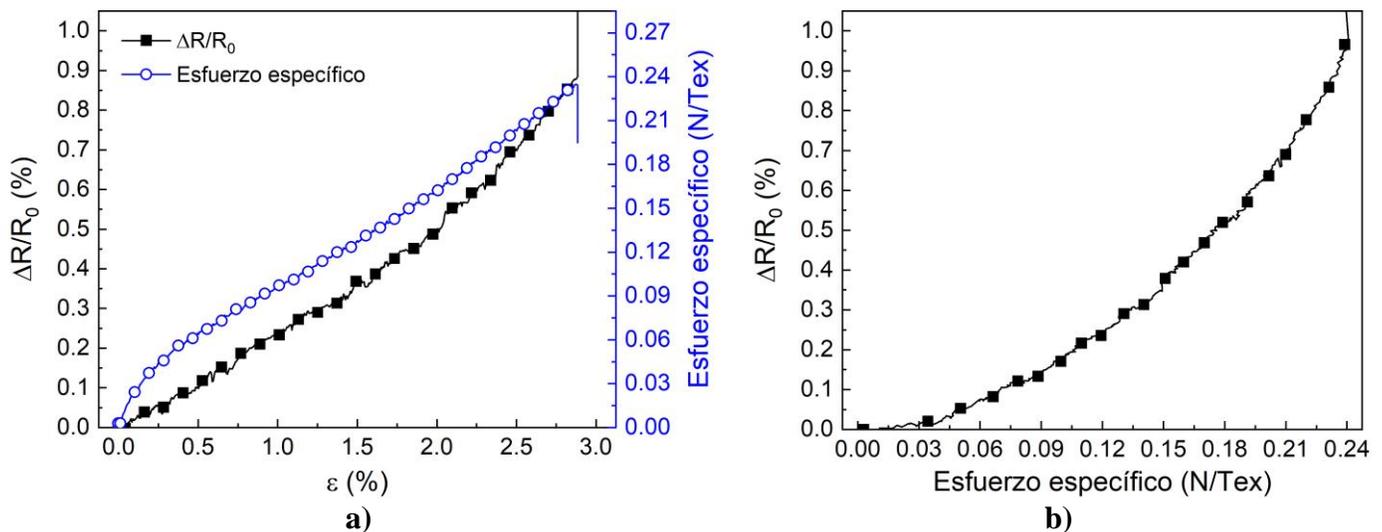


Figura 3.15 Respuesta piezorresistiva de las FNTCs. a) $\Delta R/R_0$ en función de ϵ , b) $\Delta R/R_0$ en función del esfuerzo específico.

La piezorresistencia de las FNTCs es aproximadamente lineal en todo el intervalo de deformación (Fig. 3.15a), exhibiendo valores máximos de $\Delta R/R_0$ de $\sim 1\%$ en el punto de ruptura ($\epsilon \sim 3\%$) y una sensibilidad eléctrica a la deformación positiva de $k_R = 0.25 \pm 0.06$. En la Fig. 3.15b se observa que $\Delta R/R_0$ presenta baja sensibilidad para esfuerzos específicos menores a 0.03 N/tex. Lo anterior puede deberse a que muy al inicio de la carga, el incremento en los puntos de contacto entre filamentos de NTCs es despreciable en comparación con los puntos de contacto existentes en la fibra, produciendo solo cambios pequeños en su resistencia eléctrica global [2]. Posteriormente, se observa un incremento aproximadamente lineal de $\Delta R/R_0$ para valores de esfuerzo específico menores a 0.15 N/tex. Esto es posiblemente ocasionado por la disminución en el área de contacto entre filamentos de NTCs, lo cual incrementa la contribución de la resistencia de contacto a la respuesta eléctrica de la FNTC. Finalmente, se observa un comportamiento creciente no lineal de

$\Delta R/R_0$ para esfuerzos específicos mayores a 0.15 N/tex, atribuido a que una mayor distancia entre NTCs dentro de un mismo filamento propicia que los portadores de carga tengan que atravesar una distancia de tunelamiento para llegar a la banda de conducción del NTC contiguo (resistencia de tunelamiento) [3,49]. El fenómeno piezorresistivo de las FNTCs ha sido estudiado en fibras sintetizadas tanto por hilado en seco [2,4,5] como por hilado directo [3], y es atribuido principalmente a cambios estructurales (geométricos) de la fibra [2–5]. Cuando la FNTC comienza a elongarse, ocurre una disminución en su área de sección transversal (diámetro), la cual propicia que el número de contactos entre filamentos aumente. Conforme aumenta la deformación aplicada, ya no existe reducción de diámetro y comienza el deslizamiento de filamentos, ocasionando que el área de contacto entre estos se modifique y con ello se presenten cambios en la resistencia eléctrica de la FNTC [3,4]. La sensibilidad eléctrica a la deformación de las FNTCs es un orden de magnitud menor que la obtenida mediante dispositivos comerciales como las galgas extensiométricas (~ 2). Esta baja sensibilidad puede ser atribuida a la gran cantidad de caminos conductores presentes en la FNTC; la red conductora generada por los NTCs dentro de la fibra se encuentra altamente empaquetada (miles de puntos de contacto) a diferencia de los materiales compuestos con NTCs dispersos, en donde existen pocos puntos de contacto. Por ello, a pesar de los que los rearrreglos estructurales generan nuevos puntos de contacto al cargar mecánicamente la fibra, la modificación de uno o varios caminos conductores no es capaz de modificar fuertemente la red electroconductora saturada y, por tanto, no genera grandes cambios en la resistencia eléctrica de la FNTC. Sin embargo, a pesar de su baja sensibilidad piezorresistiva, la FNTC exhibe una alta estabilidad eléctrica que permitirá el desarrollo de sensores de deformación y daño, con menor histéresis y mayor reproducibilidad que aquellos fabricados con nanoestructuras dispersas en una matriz polimérica. Asimismo, la alta porosidad de la FNTC representa una alta área de contacto que genera un gran potencial para una mejor interacción con una matriz polimérica y con el medio circundante, a diferencia de otras fibras continuas como la fibra de carbono o de aramida.

3.5.2. Respuesta de piezoimpedancia

La respuesta electromecánica en corriente alterna (piezoimpedancia) a tensión para las tres frecuencias evaluadas se presentan en la Fig. 3.16. La Fig. 3.16a corresponde al cambio fraccional de $|Z|$ ($\Delta|Z|/|Z|_0$) ante la deformación unitaria (ϵ), mientras que la Fig. 3.16b corresponde al cambio fraccional de θ ($\Delta\theta/\theta_0$) en función de la deformación (ϵ). Los valores de $|Z|_0$ y θ_0 corresponden a los valores instantáneos de módulo de impedancia y ángulo de fase para $\epsilon = 0$.

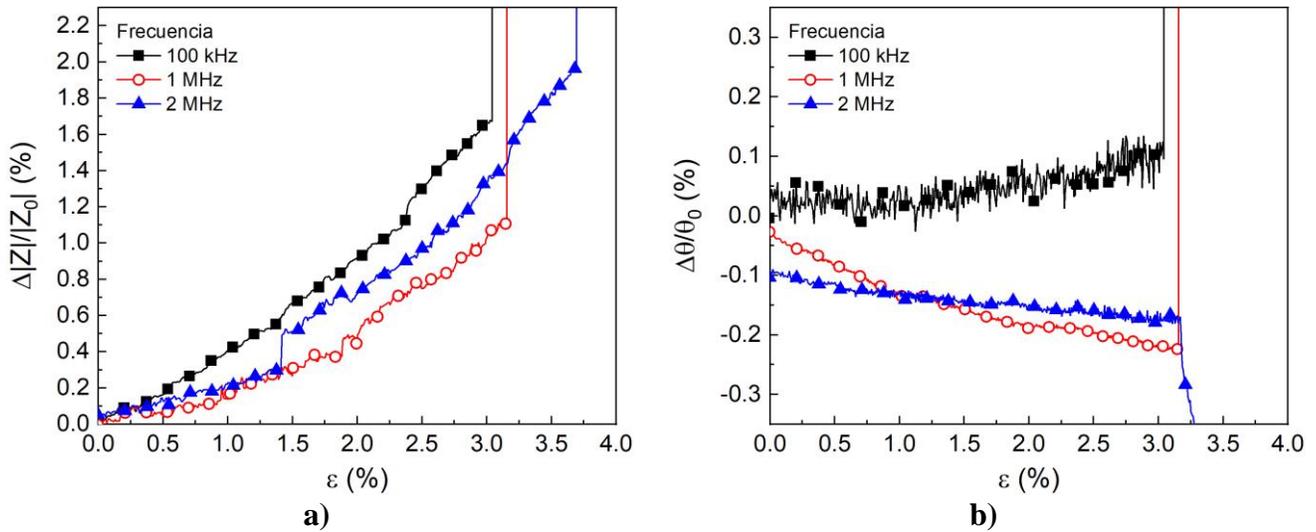


Figura 3.16 Respuesta electromecánica en AC ante deformación (piezoimpedancia) para tres frecuencias. a) Cambio fraccional de módulo de impedancia, b) cambio fraccional de ángulo de fase.

El cambio fraccional del módulo de impedancia ($\Delta|Z|/|Z_0|$, Fig. 3.16a) presenta un comportamiento creciente aproximadamente lineal en todo el intervalo de deformación para las tres frecuencias evaluadas, es decir, presentan un factor de sensibilidad eléctrica (“factor de galga”) positiva. Esto puede ser atribuido a que las FNTCs poseen una componente resistiva dominante, como se mostró en la sección 3.4.2 (Fig. 3.13), que está gobernada por el contacto directo y el tunelamiento entre los filamentos que conforman la fibra, mientras que la componente capacitiva es generada por los espacios vacíos que se forman entre los elementos conductores (filamentos de NTCs). A medida que la fibra se deforma, la componente resistiva incrementa por la modificación en la resistencia de contacto entre filamentos (pequeñas deformaciones) y por el incremento en la distancia entre NTCs dentro de un mismo filamento (grandes deformaciones). Por su parte, la componente capacitiva podría estar decreciendo, debido a que la reducción del área de sección transversal disminuye la porosidad de la fibra (espacios vacíos) que forma los micro-capacitores en la fibra. De la teoría de capacitores de placas paralelas se sabe que la capacitancia es inversamente proporcional a la distancia de separación (tamaño de los poros) y directamente proporcional al área de traslape entre filamentos. Por tanto, aunque la separación entre los filamentos de NTCs disminuye al deformarse la fibra, también se generan nuevos puntos de contacto entre estos que ocasionan que el mecanismo de conducción sea gobernado por la componente resistiva. De este modo, el incremento en la resistencia eléctrica y el decremento en la capacitancia (incremento de la reactancia) provoca los cambios positivos de $|Z|$ observados en la Fig. 3.16a. La sensibilidad eléctrica para el módulo de impedancia ($k_{|Z|}$) junto con la sensibilidad piezorresistiva (k_R) se

resumen en la Tabla 3.6 para los tres valores de frecuencia usados. El cambio fraccional de ángulo de fase ($\Delta\theta/\theta_0$, Fig. 3.14b) tuvo un comportamiento diferente para cada frecuencia evaluada, tal como se observa en los valores de sensibilidad eléctrica (k_θ) en la Tabla 3.6. Para 100 kHz, θ incrementó ligeramente con la deformación (sensibilidad eléctrica positiva) hasta alcanzar cambios máximos cercanos a 0.1 %. Los aumentos de θ a esta frecuencia fueron pequeños y presentaron un elevado nivel de ruido en las 10 muestras ensayadas. Con la frecuencia de 1 MHz, los valores de $\Delta\theta/\theta_0$ tuvieron un comportamiento decreciente con tendencia aproximadamente lineal, alcanzando valores máximos negativos cercanos a -0.25 % en $\varepsilon = 3.25$ % (k_θ en Tabla 3.6). Finalmente, para la frecuencia de 2 MHz (frecuencia máxima del instrumento usado), las 10 muestras presentaron un comportamiento errático, oscilando alrededor de $\Delta\theta/\theta_0 \approx 0$. En general, como se observa en la Fig. 3.13b, la sensibilidad en θ de las FNTCs fue muy baja, incluso en ocasiones presentando problemas de reproducibilidad instrumental. Esto se debe a la relativamente baja contribución capacitiva de la FNTC, cuando se compara con la contribución resistiva.

Tabla 3.6 Factores de sensibilidad eléctrica a la deformación para piezoimpedancia y piezorresistencia.

f	$k_{ Z }$	k_θ	k_R
100 kHz	0.33 ± 0.14	0.02 ± 0.01	-
1 MHz	0.24 ± 0.03	-0.06 ± 0.01	-
2 MHz	0.24 ± 0.07	-0.01 ± 0.05	-
DC	-	-	0.25 ± 0.06

En la Tabla 3.6 se observa que la sensibilidad eléctrica de $|Z|$ ($k_{|Z|}$) para $f = 1$ MHz y 2 MHz presentó valores similares a la sensibilidad eléctrica obtenido en DC (k_R). La mayor sensibilidad a la deformación se obtuvo para $f = 100$ kHz, lo cual puede ser atribuido a una menor disponibilidad de portadores de carga. De manera general, se ha reportado que en sólidos desordenados como los materiales compuestos con NTCs dispersos en una matriz polimérica, $|Z|$ decrece a medida que la frecuencia aumenta [114]. Este comportamiento concuerda con lo observado para $|Z|$ en las Figs. 3.13a y 3.14, y es atribuido a la alta frecuencia de inyección de corriente, la cual propicia la excitación de los electrones de conducción. Dichos electrones excitados pueden superar con mayor facilidad las barreras de potencial del polímero aislante, promoviendo la conducción por tunelamiento y generando más caminos conductores respecto a la aplicación de corriente directa o bajas frecuencias [115]. El incremento en la sensibilidad eléctrica de $k_{|Z|}$ para $f = 100$ kHz con respecto a k_R (~32 %), podría sugerir un efecto colaborativo de la componente resistiva y capacitiva a esta frecuencia. Por otra parte, se ha reportado que los materiales compuestos con menores

conductividades eléctricas son más sensibles a estímulos externos como la deformación o los cambios de temperatura. Algunos autores han reportado que a elevadas frecuencias, la acumulación de cargas genera la flexión y el acercamiento de los filamentos de NTCs dentro de la FNTEC, lo cual genera un incremento de la capacitancia [113]. Sin embargo, a elevadas frecuencias la excitación de los electrones permite su tunelamiento, por lo que la capacitancia global disminuye y la componente resistiva es gobernante. No obstante, a frecuencias moderadas (intervalo de frecuencias críticas) la capacitancia podría incrementar hasta un intervalo que no genere el tunelamiento de electrones, lo cual podría generar efectos colaborativos que causen un ligero aumento en la sensibilidad eléctrica ante la deformación.

Como parte complementaria de la caracterización electromecánica en AC se realizó un barrido de frecuencia a diferentes niveles de deformación (entre 0 y 3.5 %, pasos de deformación de 0.5 %) con el fin de determinar las contribuciones de las componentes resistiva y capacitiva a la señal de $|Z|$ y θ . La Fig. 3.17 presenta los barridos de frecuencia del módulo de $|Z|$ y θ como función de la deformación.

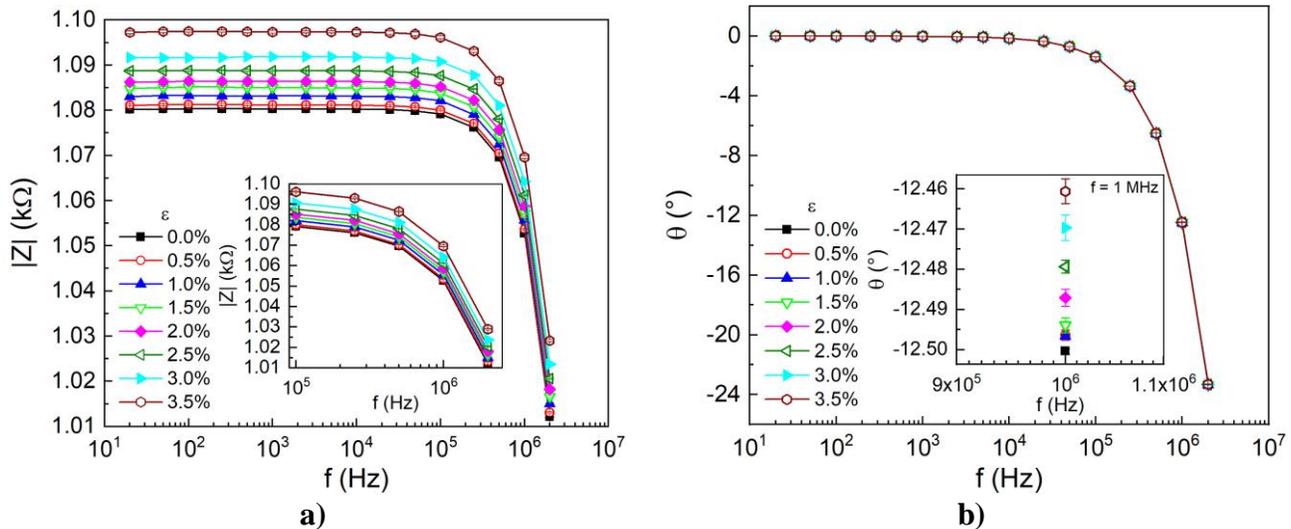


Figura 3.17 Barrido de frecuencia eléctrica como función de la deformación unitaria. a) $|Z|$, b) θ .

De forma similar a lo obtenido en la Fig. 3.13a para las curvas de $|Z|$, la Fig. 3.17a presenta un comportamiento relativamente constante para frecuencias menores a 10^5 Hz, mientras que para mayores frecuencias $|Z|$ disminuye, para cualquier valor de ϵ . Al aumentar la deformación de la fibra el comportamiento de $|Z|$ se mantiene con la misma tendencia, pero con un desplazamiento hacia menores valores de $|Z|$ al aumentar la frecuencia, tal como se observa en el inserto de la Fig. 3.17a. Esto puede deberse a que la resistencia eléctrica en la dirección de la FNTEC está gobernada por efectos resistivos, los cuales dependen de la resistencia de contacto y de la

separación entre los filamentos de NTCs que conforman la fibra. Al aplicar deformación, estos filamentos se reorganizan dentro de la FNTC disminuyendo ligeramente la distancia entre ellas y aumentando el área de contacto entre filamentos adyacentes, lo cual incrementa la resistencia eléctrica total de la fibra. Por otro lado, las curvas de θ no presentaron cambios significativos para los diferentes niveles de deformación como se observa en la Fig. 3.17b. Las curvas de θ presentan un comportamiento constante cercano a cero para $f < 10^5$ Hz, mientras que para $f > 10^5$ Hz los valores tuvieron un decremento hacia valores negativos, lo cual indica una reactancia capacitiva a altas frecuencias. Al incrementar la deformación los valores de θ no presentaron diferencias significativas, ya que los cambios del ángulo son muy pequeños, modificándose hasta el segundo decimal, como se aprecia en el inserto de la Fig. 3.17b. Con esto se puede determinar que θ parece ser poco sensible a la deformación, puesto que la proporción entre la reactancia y la resistencia no se ve fuertemente afectada cuando la FNTC se deforma.

Para conocer de mejor manera como cambian las contribuciones de la resistencia y la capacitancia con la deformación aplicada, se realizó el ajuste de las curvas de $|Z|$ y θ para cada nivel de ε , conforme a la Fig. 3.17, obteniendo los valores de R y C que produjeron el mejor ajuste a las Ecs. (2.8a) y (2.8b) para cada nivel de deformación. Estos valores de R y C como función de la deformación se presentan en la Fig. 3.18.

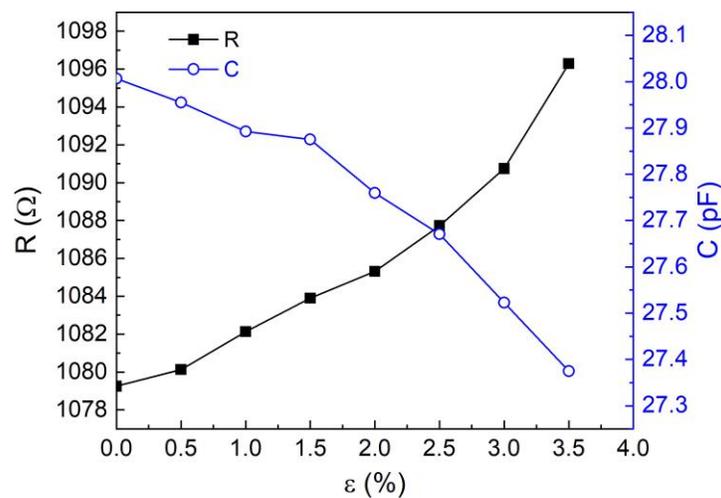


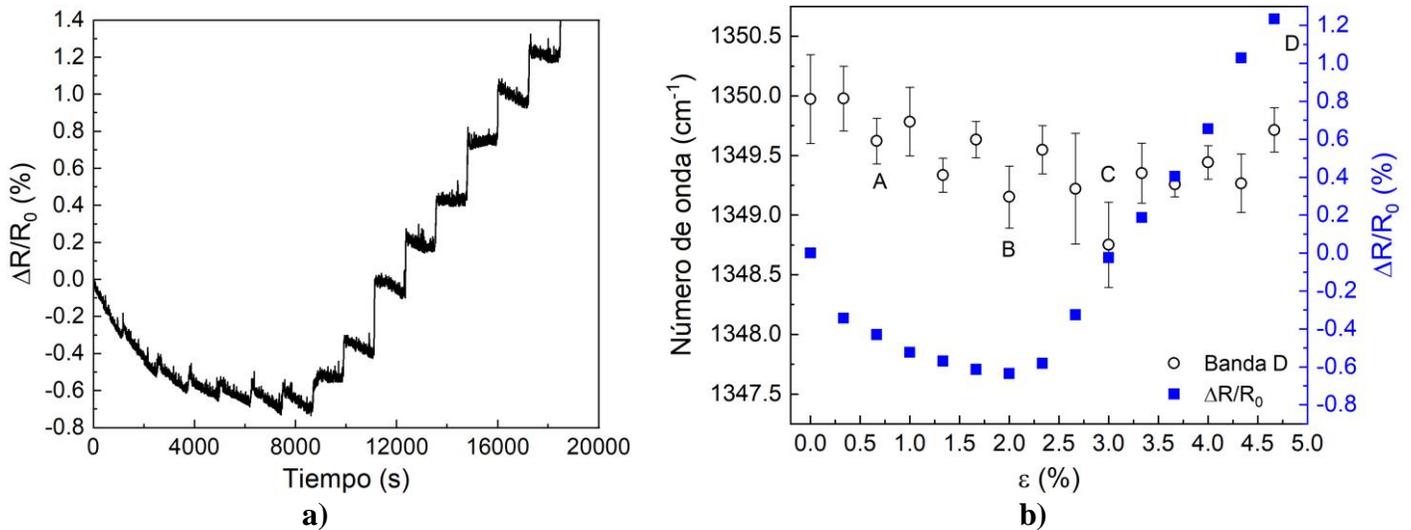
Figura 3.18 Valores de ajuste R y C en función de la deformación unitaria aplicada.

La resistencia eléctrica incrementa al aumentar ε , mientras que la capacitancia disminuye (Fig. 3.18). Esto concuerda con los resultados observados en la caracterización de piezoimpedancia, en donde se planteó el incremento de R al aumentar la resistencia de contacto entre los filamentos que conforman la FNTC debido a su deslizamiento. Por otro lado, C disminuyó debido a que la

reducción de la sección transversal de la FNTC al elongarse, lo que reduce los espacios vacíos entre los filamentos conductores que forman micro-capacitores en la estructura de la fibra. Es importante notar que la cuantificación de R y C solo es posible si se asume que la fibra se comporta según el modelo teórico de circuito eléctrico de RC en paralelo descrito por las Ecs. (2.8a) y (2.8b).

3.5.3. Correlación de la deformación con el corrimiento de las bandas del espectro Raman y la señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono en corriente directa y alterna

La correlación de la deformación a tensión uniaxial con la espectroscopía Raman y la señal eléctrica de las FNTCs en DC se presenta en la Fig. 3.19. Esta correlación se obtuvo al realizar la espectroscopía Raman mediante un análisis de línea de $5\ \mu\text{m}$ de longitud al aplicar pasos de deformación controlada, simultáneamente con la medición de resistencia (o impedancia) eléctrica. De este modo, la Fig. 3.19a grafica $\Delta R/R_0$ en función del tiempo, en donde se observa los puntos de aplicación de carga (escalones de $\Delta R/R_0$) así como una ligera relajación eléctrica de la fibra. Dado que la deformación y la obtención de los espectros Raman no fue un proceso continuo, la Fig. 3.19b presenta los valores de la posición de la banda D (círculos negros vacíos) y el valor de cambio fraccional de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) para cada nivel de deformación (cuadrados azules sólidos).



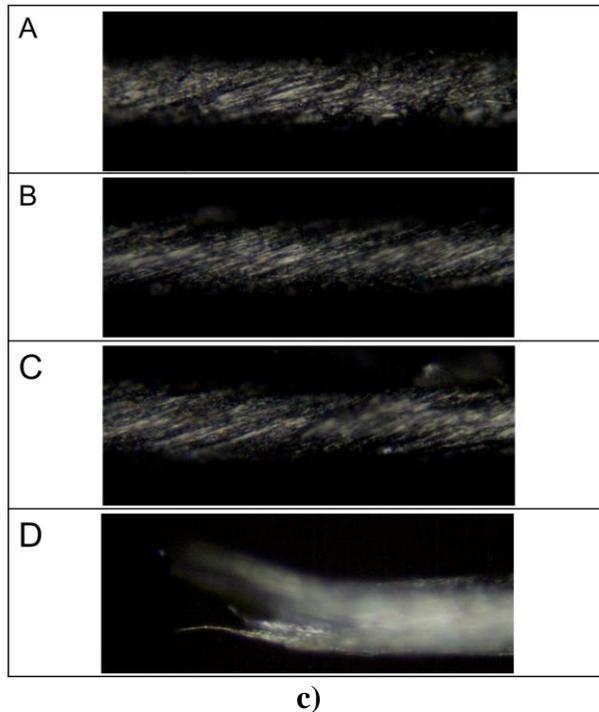


Figura 3.19 Respuesta eléctrica en DC acoplada con espectroscopía Raman. a) $\Delta R/R_0$ en función del tiempo, b) $\Delta R/R_0$ y desplazamiento de la banda D en función de la deformación, c) progresión de daño *in situ* en FNTCs al aplicar deformación.

De la posición de la banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) se observa que a deformaciones iniciales ($\varepsilon < 0.67 \%$, primeros dos puntos de la gráfica) no se presenta un corrimiento significativo en el número de onda, indicando que a bajas deformaciones no existen distorsiones en los enlaces C-C, sino únicamente rearrreglos estructurales. En este mismo intervalo, la resistencia eléctrica presentó una disminución de hasta -0.6% , la cual se asocia con el fenómeno de relajación viscoelástica tras aplicar una precarga [3,45]. Para el intervalo $0.67 \% < \varepsilon < 3.0 \%$ (Fig. 3.19c, sección A), se observa un ligero corrimiento de la posición de la banda D hacia menores valores de número de onda. Por su parte, la resistencia eléctrica presentó un valor mínimo (Fig. 3.19c, sección B) en la curva de la señal eléctrica, incrementando su valor hasta alcanzar un valor cercano al original ($\Delta R/R_0 = 0 \%$). Estos cambios eléctricos son causados por el deslizamiento y separación de los filamentos de NTC, lo cual disminuye la resistencia de contacto entre filamentos y causa el aumento de resistencia eléctrica. Dicho deslizamiento de filamentos se asocia con la evolución de la deformación, y eventual desprendimiento de filamentos de la FNTC (Fig. 3.19c, sección C). Finalmente, para $\varepsilon > 3.0\%$ (Fig. 3.19c, sección D), se observa un pequeño desplazamiento hacia mayores valores de número de onda, mientras que el cambio de resistencia eléctrica continuó aumentando linealmente hasta la falla del material por el desprendimiento de filamentos, en donde se alcanzaron valores de

$\Delta R/R_0$ de hasta 1.4 %. Como se mencionó en la sección 3.3.4, el poco o nulo corrimiento de la banda D a pequeñas deformaciones, es atribuido a que la FNTC sufre principalmente rearrreglos estructurales como la unión-separación de filamentos y reducción de diámetro, para redistribuir la energía suministrada por el estímulo mecánico. Para el intervalo de $\varepsilon < 0.67$ %, la deformación aplicada puede propiciar el estiramiento de los enlaces C-C de los NTCs que conforman la fibra, reflejándose en los desplazamientos de la banda D . Asimismo, fue posible notar que el fenómeno de relajación aún tiene un efecto importante sobre la respuesta eléctrica de la FNTC, por lo que la resistencia eléctrica continúa disminuyendo a pesar de la aplicación de la deformación. Sin embargo, para $\varepsilon \sim 2$ %, se observa un valor mínimo en el que los valores de $\Delta R/R_0$ aumentan; para este punto es posible el efecto de la deformación aplicada a las FNTCs sea cada vez mayor que el causado por la relajación de la fibra. Finalmente, para $\varepsilon > 3.0$ %, en el espectro Raman se observó una ligera tendencia hacia mayores valores de número de onda, lo cual puede ser asociado a la ruptura de filamentos de NTCs (Fig. 3.19, sección D) debido a que la deformación aplicada es mayor que las fuerzas secundarias que mantienen unidos a los NTCs dentro del filamento. El diámetro del área de análisis del espectrofotómetro Raman es de 1 μm , por lo cual es posible que la respuesta adquirida corresponda a cientos de filamentos de NTCs. Al romperse estos filamentos, los NTCs que los conforman dejan de sufrir deformaciones, por lo que la banda tiende a regresar a su posición inicial.

Análogamente al caso de DC, la Fig. 3.20 presenta la correlación de la deformación de la FNTC a tensión uniaxial con la espectroscopia Raman y la señal eléctrica de las FNTCs en corriente alterna. La Fig. 3.20a muestra el corrimiento de la banda Raman D , así como el cambio del módulo de impedancia ($\Delta|Z|/|Z_0|$) y de ángulo de fase ($\Delta\theta/\theta_0$) en función del tiempo. La Fig. 3.20b presenta los valores de la posición de la banda D (círculos negros vacíos) y el valor de $\Delta|Z|/|Z_0|$ (triángulos azules sólidos) y de $\Delta\theta/\theta_0$ (cuadrados rojos sólidos) para cada nivel de deformación aplicada. La primera zona, correspondiente a bajas deformaciones ($\varepsilon < 0.67$ %) presentó poca diferencia en la posición de las bandas Raman, indicando que para este nivel de deformación únicamente existen rearrreglos estructurales en la FNTC. En este intervalo, la $\Delta|Z|/|Z_0|$ tuvo una ligera disminución, mientras que $\Delta\theta/\theta_0$ incrementó en ~ 1 %. Para deformaciones moderadas ($0.67 < \varepsilon < 3.0$ %) se puede apreciar una leve tendencia de la banda D hacia menores número de onda, indicando ligeras deformaciones directas de los enlaces C-C de los NTCs que conforman las fibras. De forma similar a lo generado en DC, el cambio de $|Z|$ tuvo un valor mínimo en $\varepsilon \sim 2$ %. Por su parte, θ siempre

presentó una tendencia a disminuir. En este intervalo de deformación ($\varepsilon < 2\%$) los cambios negativos de impedancia pueden estar asociados con la contribución importante de la relajación, mientras que los cambios positivos de resistencia eléctrica se asocian con el desplazamiento de los filamentos, los cuales se alejan unos de otros. Finalmente, para $\varepsilon > 3.0\%$ la posición de la banda no sigue una tendencia clara, regresando a valores cercanos a los originales (en deformación 0). Por su parte, $|Z|$ presentó incrementos cada vez más abruptos, indicando la disrupción de caminos conductores debido a la ruptura de filamentos de NTCs. Por su parte θ continuó aumentando durante todo el intervalo de deformación.

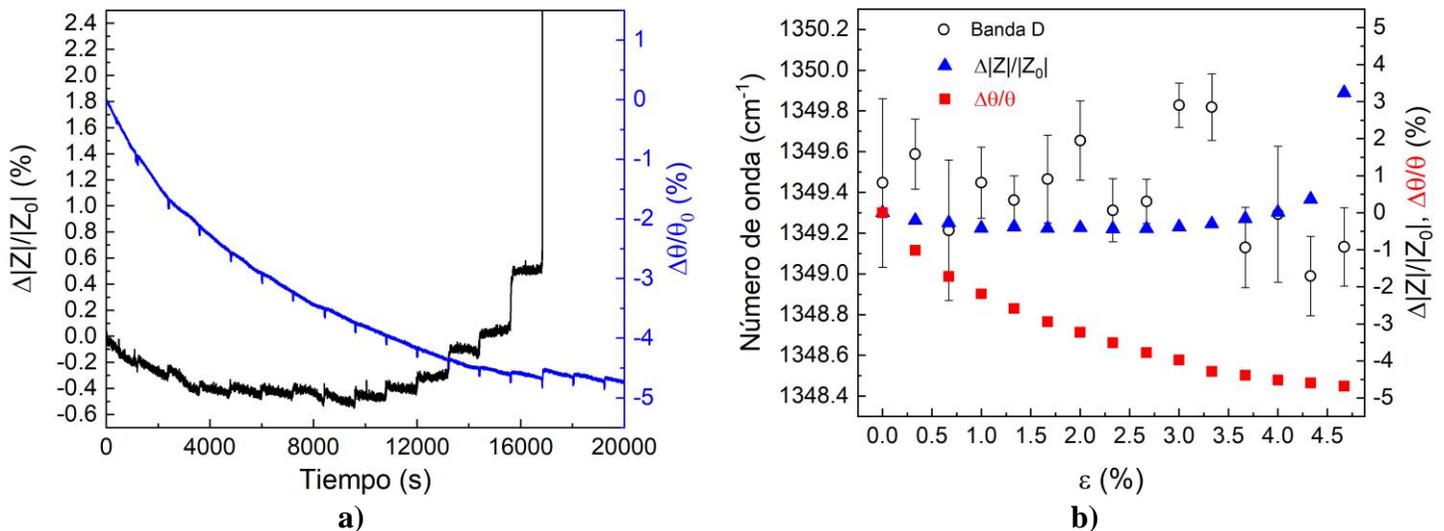


Figura 3.20 Respuesta eléctrica en AC acoplada con espectroscopía Raman. a) $\Delta|Z|/|Z_0|$, $\Delta\theta/\theta_0$ y desplazamiento de la banda D en función de la deformación, b) $\Delta|Z|/|Z_0|$ y $\Delta\theta/\theta_0$ en función del tiempo.

3.6. Monitoreo del proceso de polimerización en materiales compuestos modelo mediante señal eléctrica de fibras hiladas de nanotubos de carbono y espectroscopía Raman

3.6.1. Monitoreo del proceso de polimerización mediante señal eléctrica

Las curvas representativas de cambio fraccional de resistencia eléctrica de la FNTC durante el proceso de entrecruzamiento de la resina vinil éster (RVE) con tres concentraciones diferentes de oxidante (MEKP) se presentan en la Fig. 3.21. Las Figs. 3.21a-c corresponden a la medición simultánea de la resistencia eléctrica con el respectivo cambio de temperatura medido por el termopar inmerso en el molde (volumen de ~ 1.65 ml, a $\sim 25^\circ\text{C}$) en donde se colocó la FNTC. Por su parte la Fig. 3.21d, presenta un resumen cotejando directamente la respuesta eléctrica de la FNTC para los tres procesos de entrecruzamiento evaluados. Previo al vertido de la RVE dentro del molde con la FNTC, se midió la respuesta eléctrica de la fibra durante ~ 1.33 h (no mostrado en la Fig. 3.21), en donde se observó una disminución de la resistencia eléctrica asociada a la

relajación viscoelástica del material al aplicar una precarga [45]. Al entrar en contacto con la RVE, la resistencia eléctrica de la FNTC disminuyó abruptamente entre 4 y 14 % (dependiendo de la concentración del iniciador), alcanzando un valor mínimo local en un intervalo de ~ 0.25 h después del inicio de la prueba. Esta disminución en la resistencia eléctrica es asociada con la presencia de radicales libres en la RVE, los cuales pueden actuar como donadores de electrones, permitiendo que el proceso de conducción eléctrica en el material se mejore [30,72].

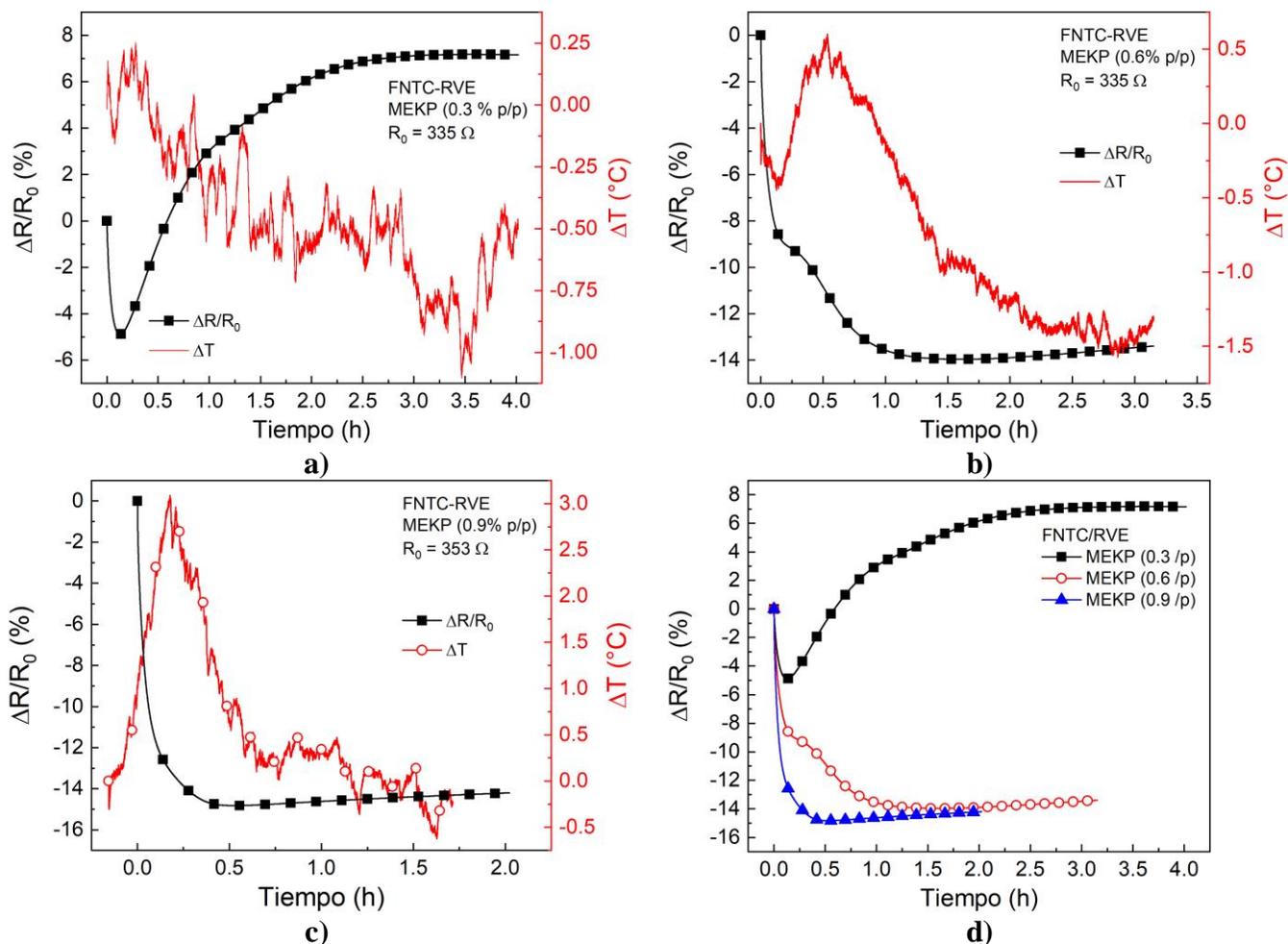


Figura 3.21 Medición simultánea de la resistencia eléctrica y la temperatura durante el proceso de entrecruzamiento de la RVE para diferentes concentraciones de MEKP. a) 0.3 % p/p, b) 0.6 % p/p, c) 0.9 % p/p, d) comparación de la señal eléctrica para las tres concentraciones.

A medida que el tiempo transcurre, la RVE se infiltra en la porosidad de la FNTC, sustituyendo los espacios vacíos en la fibra previamente ocupados con aire, y dado que la permitividad eléctrica relativa de la RVE es mucho mayor que la del aire, se propicia el aumento de la resistencia eléctrica [72]. Asimismo, mientras el entrecruzamiento de la RVE progresa, los radicales libres producidos por el iniciador son consumidos, por lo que existen menor cantidad de radicales que pueden actuar

como donadores de electrones, lo cual también propicia un aumento de la resistencia eléctrica. Por otra parte, al incrementar la velocidad de conversión del monómero, la viscosidad de la RVE aumenta hasta convertirse en un gel aislante, en el cual los enlaces secundarios entre los monómeros y oligómeros de la RVE en el estado líquido son sustituidos por enlaces covalentes de menor longitud. Esta sustitución de enlaces produce la contracción química de la matriz, la cual genera esfuerzos y deformaciones radiales de compresión que modifican la microestructura de la FNTC y cambian la densidad de puntos de contacto entre filamentos y por tanto, resulta en una disminución de la resistencia eléctrica [72]. Al ocurrir estos dos fenómenos de manera simultánea, en donde uno ocasiona el incremento de la resistencia eléctrica y el otro su disminución, se genera una competencia entre mecanismos que promueve la estabilización de la señal eléctrica. Este comportamiento fue más evidente en el monitoreo de la RVE con menor concentración de MEKP (0.3 % p/p), debido a que la lenta conversión del monómero y el entrecruzamiento por la baja concentración de iniciador permite apreciar el efecto de cada mecanismo. Por esta razón, en el proceso de entrecruzamiento con mayor cantidad de MEKP (0.9 % p/p) no se observó un punto en donde la resistencia eléctrica incrementara. La alta concentración de radicales libres y la rápida cinética de entrecruzamiento provoca que los efectos de la contracción volumétrica se presenten en tiempos menores que para la RVE con 0.3 % p/p de MEKP, contrarrestando el aumento de $\Delta R/R_0$ por la infiltración en la FNTC y ocasionando que la resistencia eléctrica alcance valores relativamente constantes rápidamente. Posterior a este punto, la señal de resistencia eléctrica se estabilizó, registrando valores de $\Delta R/R_0$ de ~6 % para la mezcla de RVE con menor concentración de MEKP y de -15 % para la mezcla con mayor cantidad de MEKP. La muestra con 0.9 % p/p de MEKP alcanzó la estabilización de $\Delta R/R_0$ en un tiempo de ~1 h, la muestra con 0.6 % p/p lo alcanzó en un tiempo de ~1.5 h, mientras que la muestra con 0.3 % p/p lo consiguió en ~3.5 h. Después de la estabilización de $\Delta R/R_0$ no se presentaron cambios eléctricos significativos, por lo que es posible asumir que la FNTC no sufrió modificaciones estructurales tras alcanzar el punto de gel de la resina. A su vez, se pudo observar que todas las exotermas de entrecruzamiento presentaron cambios pequeños de temperatura (menores a 3°C) debido al poco volumen de resina utilizado (1.65 ml). Considerando el coeficiente termorresistivo reportado de la FNTC de $-9.46 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [31], los cambios de $\Delta R/R_0$ durante el entrecruzamiento de la RVE no pueden ser atribuidos a fenómenos termorresistivos. De modo similar a las caracterizaciones en DC, se monitoreo el proceso de polimerización de la RVE usando la respuesta eléctrica de las FNTCs en AC. Las curvas

representativas de cambio fraccional de impedancia eléctrica ($\Delta|Z|/|Z|_0$), cambio fraccional de ángulo de fase ($\Delta\theta/\theta_0$), y las exotermas de entrecruzamiento de la RVE se presentan en la Fig. 3.22.

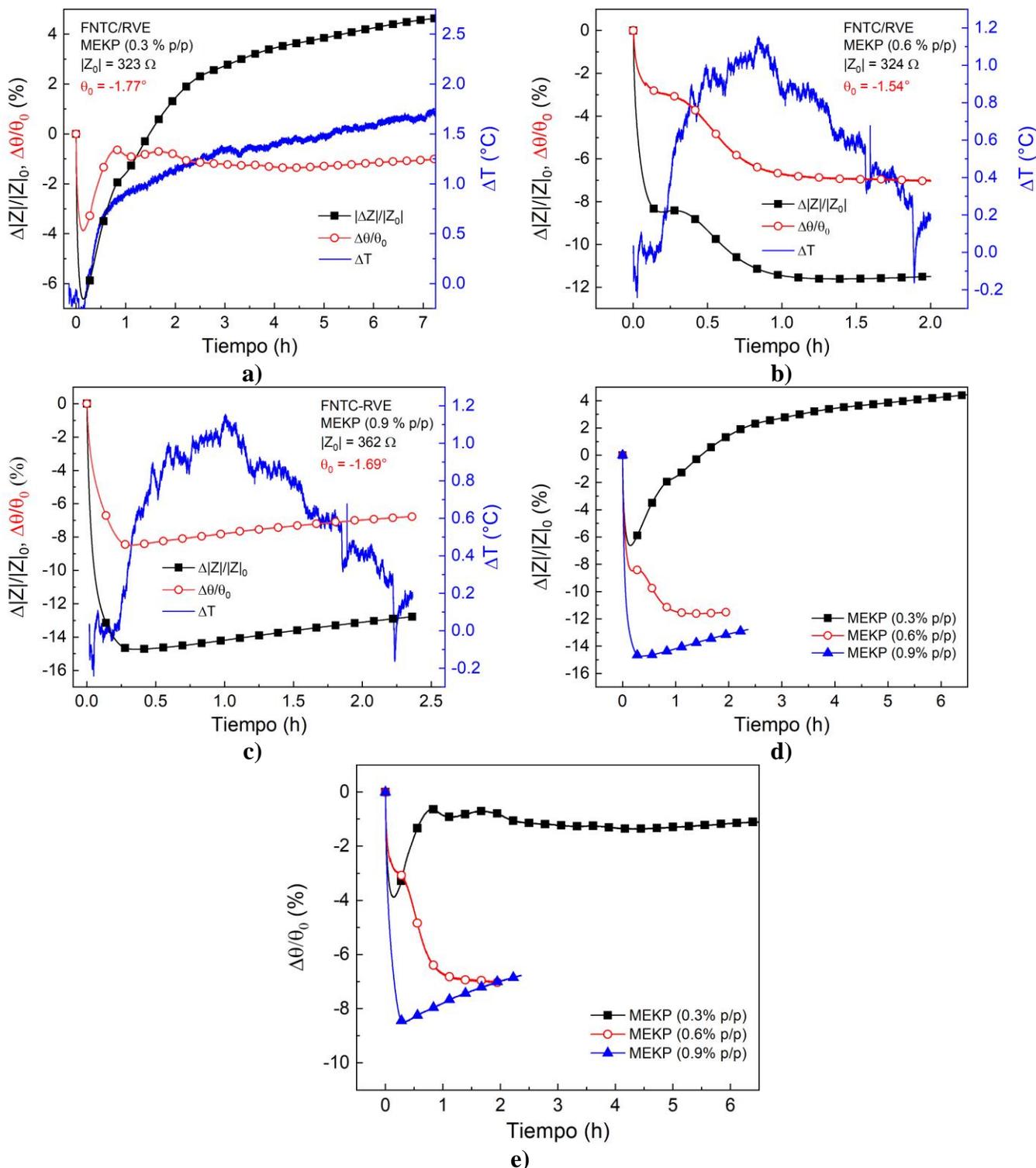


Figura 3.22 Medición simultánea de la resistencia eléctrica y la temperatura durante el proceso de entrecruzamiento de la RVE para diferentes concentraciones de MEKP. a) 0.3 % p/p, b) 0.6 % p/p, c) 0.9 % p/p, d) comparación de $\Delta|Z|/|Z|_0$, e) comparación de $\Delta\theta/\theta_0$.

De manera similar a la caracterización en DC, se observó un decremento de $|Z|$ y θ previo al vertido de la resina, correspondiente a la relajación viscoelástica del material. Asimismo, se observó una disminución abrupta de $|Z|$ al verter la RVE para todas las concentraciones MEKP, hasta alcanzar un valor mínimo local, el cual fue seguido por un incremento de la impedancia. De las curvas se observa que a partir del momento de agregar la resina al molde y cubrir la FNTC, esta experimentó un cambio neto de $|Z|$ de $\sim 6\%$ para la concentración de 0.3% de MEKP; este cambio fue de $\sim 8\%$ para la concentración intermedia de iniciador (0.6% p/p) y de $\sim 14\%$ para la concentración más alta (0.9% p/p). Este comportamiento es similar al observado en las pruebas realizadas en DC (Fig. 3.21) y es atribuido a los radicales libres presentes en la resina que funcionan como donadores de electrones y a la contracción volumétrica de la matriz [72]. La disminución de la impedancia tiene una relación directa con la concentración de oxidante, ya que se espera que la resina con mayor concentración de MEKP posea un mayor número de radicales libres, y, por lo tanto, favorezca el aumento de la conductividad de las FNTCs. Para el caso de la RVE con menor concentración de MEKP, después de la disminución súbita de $|Z|$ se presentó un incremento significativo el cual continuó hasta un tiempo de aproximadamente 0.42 h, en donde $\Delta|Z|/|Z|_0$ tuvo un cambio de pendiente. Este aumento de impedancia eléctrica es atribuido a que, durante la conversión del monómero, los radicales libres de la RVE se agotan y su viscosidad aumenta, pasando de ser un fluido con donadores de electrones a un sólido aislante que ocupa la porosidad de la fibra. Posterior a este tiempo, la impedancia eléctrica comenzó a estabilizarse hasta alcanzar un valor aproximadamente constante en el tiempo monitoreado. Por otro lado, la concentración de MEKP de 0.6% p/p presentó un ligero incremento en la impedancia y posteriormente otro decremento notable, hasta alcanzar un valor de $\Delta|Z|/|Z|_0$ de $\sim -10\%$. Para un tiempo cercano a 2.7 h, la señal eléctrica se estabilizó hasta un valor relativamente constante; la estabilización de la señal eléctrica para tiempos más pequeños es atribuida a una más rápida conversión del polímero. Esta mayor velocidad de conversión genera mayores contracciones volumétricas de la resina, la cual causa la disminución de la resistencia eléctrica [72], y por tanto, de $|Z|$; al ocurrir esta contracción se producen mecanismos contrarios entre sí, en donde uno aumenta la impedancia y el otro la disminuye, llevando a que $|Z|$ se estabilice a un valor constante. Por su parte, la RVE con mayor concentración de MEKP, después de alcanzar su mínimo local tras el vertido de la resina, sufrió un incremento gradual de $|Z|$, lo cual es generado por la ausencia de radicales libres en la RVE y la penetración de resina aislante en la porosidad de la FNTC. El comportamiento del ángulo de fase

(θ) fue muy diferente al de R y $|Z|$ dejando en evidencia que el monitoreo de impedancia eléctrica (AC) durante el proceso de entrecruzamiento de resinas puede proporcionar más información que solamente la medición de la resistencia eléctrica (DC). θ presentó valores iniciales negativos y posterior al vertido de la resina las muestras exhibieron una disminución de θ , la cual varió dependiendo de la concentración de iniciador en la RVE. La muestra con 0.3 % p/p de MEKP presentó una disminución en θ de ~ -8 % desde el momento en que se vertió la RVE, seguido de un aumento gradual de $\Delta\theta/\theta_0$, alcanzando un valor aproximadamente constante en un tiempo de ~ 2.5 h. Por su parte, para la muestra con una concentración intermedia de MEKP (0.6 % p/p), la FNTC presentó una disminución de $\Delta\theta/\theta_0$ de ~ -4 % en ~ 0.5 h; a diferencia de la curva de la señal eléctrica de la FNTC/RVE con 0.3 % p/p, para esta concentración se observó una segunda caída, registrando valores de $\Delta\theta/\theta_0$ de ~ -7 %. Finalmente, para tiempos posteriores, no se presentó una diferencia significativa, y la señal se estabilizó en el mismo tiempo que la muestra con 0.3 % de MEKP. Finalmente, la FNTC inmersa en RVE con la mayor concentración de MEKP (0.9 % p/p) presentó un decremento de ~ -9 % al verter la resina y posteriormente un ligero incremento hasta estabilizarse. Este aumento de ángulo de fase es atribuido a un incremento de la componente resistiva y una disminución de la componente capacitiva, debido a la infiltración de la resina con radicales libres que funcionan como donadores de electrones. En este proceso, los microcapacitores formados en la estructura porosa de la FNTC son llenados por un fluido con portadores de carga libres. Mientras la RVE continúa con el proceso de curado el valor θ se estabiliza, lo cual es posiblemente debido a la que la resina llega al punto de gelado y los donadores de electrones se agotan, alcanzando una relación constante entre la reactancia y la resistencia de la FNTC.

La respuesta eléctrica (en corriente directa y alterna) de las FNTCs durante el proceso de polimerización de la RVE acoplado con la espectroscopía Raman, para una concentración de MEKP de 0.6% p/p se presenta en la Fig. 3.23.

La señal eléctrica (en corriente directa y alterna) presentó una disminución inicial de $\Delta R/R_0$, la cual está asociada con la elevada cantidad de radicales libres en la RVE que pueden actuar como donadores de electrones, como se discutió anteriormente. Esta disminución continuó durante un tiempo de ~ 0.33 h después de verter la resina, para posteriormente estabilizarse. Después de ~ 0.50 h de verter la resina la curva de resistencia tuvo un ligero incremento y posteriormente continuó decreciendo levemente hasta alcanzar una señal relativamente constante.

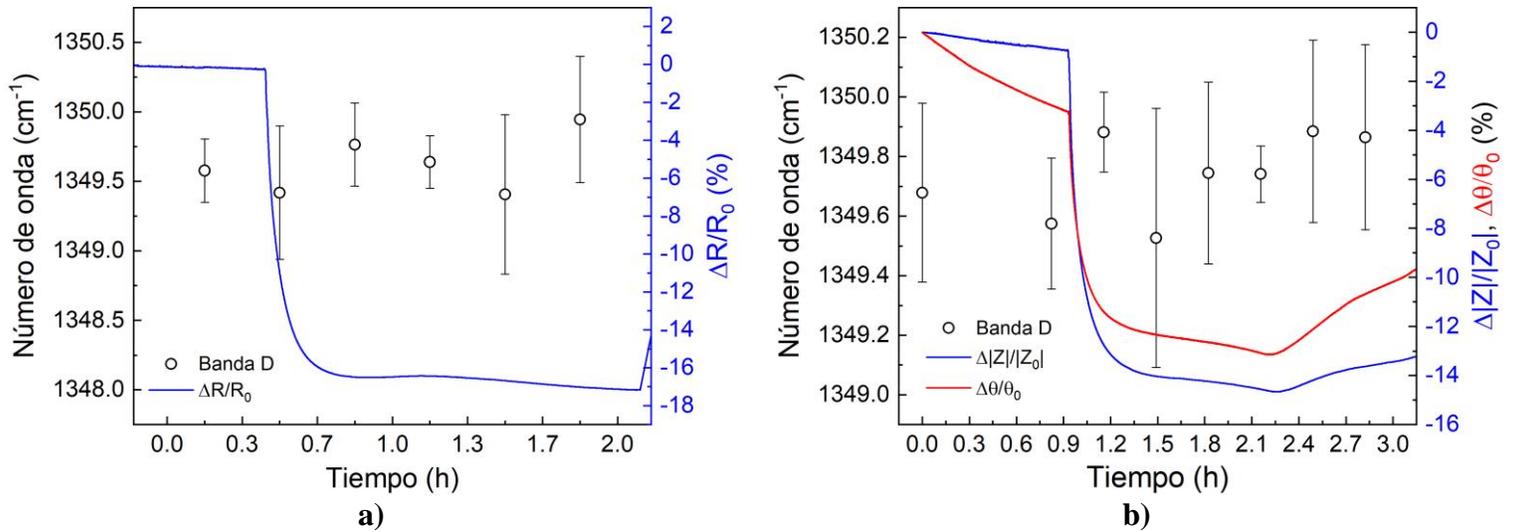


Figura 3.23 Monitoreo de la polimerización de la RVE mediante señal eléctrica de FNTCs y espectroscopía Raman. a) Corriente directa, b) corriente alterna.

El ligero incremento en la respuesta eléctrica puede ser atribuido al aumento de la constante dieléctrica del material al agotarse los radicales libres, y pasar a ser un sólido con propiedades aislantes que ocupa la porosidad de la FNTC. La estabilización de la respuesta eléctrica de la FNTC se relaciona con la finalización del proceso de entrecruzamiento (consumo de radicales libres) y la contracción volumétrica de la resina. Por otro lado, las curvas de $|Z|$ y θ presentaron un comportamiento característico, ligeramente diferente al de DC. En ellas se observó un incremento más pronunciado al final de la curva, lo cual podría estar asociado a una mayor sensibilidad al aumento de las propiedades dieléctricas de la resina, contribuyendo a la componente capacitiva de la FNTC. Por su parte, la banda *D* del espectro Raman (tanto en DC como en AC) no presentó cambios significativos durante todo el proceso de polimerización de la RVE. Los cambios despreciables en la posición de la banda Raman pueden deberse a las bajas deformaciones que sufre la FNTC durante el entrecruzamiento. Las contracciones volumétricas de la RVE se reportan alrededor de 7 %; sin embargo, este valor considera las componentes longitudinal y radial de la deformación, por lo que la deformación aplicada en la dirección de elongación de la fibra es menor y esta no es aplicada directamente a los enlaces C-C. De la curva de calibración se determinó que la sensibilidad de esta banda Raman a la deformación axial fue de $0.28 \text{ cm}^{-1}/\%$ y por tanto, los esfuerzos y/o deformaciones generadas por la contracción volumétrica de la matriz polimérica pueden no ser suficientes para generar una modificación directa de los enlaces C-C de los NTCs que conforman la fibra. Asumiendo un estado de esfuerzos unidireccional, un área de sección transversal continua y una interfase perfecta fibra-polímero, los esfuerzos residuales en la dirección

axial de la FNTC (σ_{Res}) posteriores al entrecruzamiento de la RVE se pueden estimar mediante [67],

$$\sigma_{Res} = \frac{E_f E_m V_m (\beta_m - \beta_f) \Delta T}{(V_m E_m + V_f E_f)} \quad (3.1)$$

donde σ_{Res} es el esfuerzo residual longitudinal en la fibra, E es el módulo elástico, V es la fracción de volumen, β es el coeficiente de expansión térmica, ΔT es la diferencia de temperatura (entre la temperatura de entrecruzamiento y la temperatura ambiente) y los subíndices m y f se refieren a la matriz polimérica (RVE) y a la fibra (FNTC), respectivamente. Considerando E_f como el módulo de la FNTC como 3.38 GPa, $E_m = 3.6$ GPa, $\beta_f = -1.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\beta_m = 2.67 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ (para la concentración de 0.9% p/p), se encontró que un valor de σ_{Res} de 287 kPa. Este valor de esfuerzo residual es bastante menor (tres órdenes de magnitud) en comparación con la resistencia a la tensión de la FNTC (116 MPa), indicando una baja cantidad de esfuerzos residuales. Dichos esfuerzos residuales se reflejan en el ligero cambio de resistencia eléctrica después de la temperatura de entrecruzamiento. Se ha reportado que estos efectos causados por la contracción volumétrica de la resina causan una disminución evidente de la resistencia eléctrica. Por ejemplo, Rodríguez-Uicab *et al.* [81] calcularon que los esfuerzos residuales sobre una FNTC embebida en una matriz epóxica fueron de hasta 3.84 GPa, los cuales asociaron con aumentos de resistencia eléctrica de hasta 15%. Estos esfuerzos son fuertemente influenciados por la temperatura de entrecruzamiento, la cual para el caso de este trabajo fue relativamente baja debido al proceso de curado a temperatura ambiente y al volumen pequeño en el que se encuentra inmersa la FNTC.

CONCLUSIONES

Inicialmente el presente trabajo caracteriza morfológica y fisicoquímicamente las fibras hiladas de nanotubos de carbono (FNTCs), para después estudiar sus propiedades eléctricas en corriente directa (DC) y alterna (AC) sin deformación mecánica y ante la aplicación de deformación (piezorresistencia, piezoimpedancia). Las señales eléctricas se utilizaron posteriormente acopladas con espectroscopía Raman para caracterizar la respuesta de la FNTC como un monofilamento embebido en una resina vinil éster durante el proceso de entrecruzamiento (polimerización) de la misma. La caracterización morfológica y fisicoquímica de FNTCs generó la distribución estadística de su diámetro, densidad lineal, porosidad, resistencia termogravimétrica, así como su huella dactilar por espectroscopía Raman, con mapeos espaciales de línea. Posteriormente se realizó su caracterización mecánica a tensión uniaxial, se determinó su respuesta mecánica dinámica, y se caracterizó eléctrica y electromecánicamente a tensión uniaxial tanto en corriente directa (piezorresistencia) como en corriente alterna (piezoimpedancia). De igual forma se monitoreó el proceso de entrecruzamiento de una resina vinil éster mediante el cambio de la señal eléctrica de las FNTCs y las modificaciones en el espectro Raman de esta. El análisis morfológico y fisicoquímico determinaron que la composición química de la fibra es altamente homogénea en su longitud; sin embargo, su conformación estructural presenta ciertas heterogeneidades (variabilidad) causadas por su estructura jerárquica. Estas variaciones estructurales (diámetro, densidad lineal, porosidad) afectan fuertemente sus propiedades mecánicas, eléctricas, y electromecánicas en corriente directa y corriente alterna. Los ensayos mecánicos a tensión arrojaron que la fibra posee un módulo de 3.38 GPa y una resistencia mecánica específica promedio de 0.26 N/tex. El largo de la probeta en el ensayo de tensión y el hecho de medir la deformación con el desplazamiento del cabezal pueden afectar los resultados de los ensayos mecánicos. Por ello es importante realizar una calibración que considere la flexibilidad de la máquina de pruebas.

El análisis mecánico dinámico demostró que el módulo de almacenamiento y de pérdida decrecen con la temperatura. La FNTC tiende a rigidizarse a frecuencias de carga elevadas. La respuesta mecánica dinámica de la FNTC está gobernada principalmente por modificaciones estructurales al cargar la fibra, tales como el deslizamiento de los filamentos de nanotubos de carbono que conforman la fibra, la unión y separación, y la apertura y cierre de estos. Esto fue evidente en la baja sensibilidad del desplazamiento de la banda Raman D ($0.28 \text{ cm}^{-1}/\%$) y el hecho de presentar insensibilidad para deformaciones menores al 0.5 % de deformación axial de la fibra. Estos

mecanismos permiten que la FNTC posean propiedades sobresalientes de disipación de energía. La fibra tiene un comportamiento resistivo a bajas frecuencias, y para frecuencias mayores a 10^5 Hz se presentó una ligera contribución capacitiva. Esta contribución capacitiva a altas frecuencias es atribuida a la presencia de espacios vacíos internos (porosidad). Por otra parte, el módulo de impedancia tuvo un comportamiento creciente al aplicar deformación, mientras que el ángulo de fase aumentó a bajas frecuencias, pero disminuyó para frecuencias más altas. El factor de sensibilidad eléctrica en corriente alterna (factor de galga en piezoimpedancia, 0.33) a la frecuencia de 100 kHz resultó ser el más sensible entre las frecuencias evaluadas, y ~32 % más sensible que el factor de sensibilidad en corriente directa (factor de galga piezorresistivo, 0.25). Esto es atribuido a la contribución de la componente capacitiva a la respuesta eléctrica en corriente alterna.

Al evaluar la respuesta eléctrica durante el proceso de entrecruzamiento de la resina vinil éster se encontró un comportamiento inicial decreciente de la resistencia, el módulo de la impedancia y el ángulo de fase, el cual fue atribuido a la presencia de radicales libres en la resina que funcionan como donadores de electrones a la fibra. Al alcanzar el punto gel de la resina ocurren dos mecanismos, el primero correspondiente al incremento en las propiedades dieléctricas de la resina al consumirse los radicales libres y el segundo asociado con la contracción volumétrica de la resina durante el entrecruzamiento. Dichos mecanismos causan efectos contrarios en las propiedades eléctricas de la FNTC, haciendo que esta tienda a valores constantes. La señal eléctrica de la FNTC es capaz de sensar cambios en el proceso de entrecruzamiento de la resina al variar la concentración del oxidante. La espectroscopía Raman no resultó idónea para determinar los esfuerzos residuales generados durante el entrecruzamiento de la resina, ya que las contracciones volumétricas no deformaron lo suficiente los enlaces C-C, debido a la estructura porosa de la fibra.

Las fibras hiladas de nanotubos de carbono son materiales jerárquicos cuyas capacidades de disipación de energía las hace candidatas idóneas para aplicaciones de amortiguamiento estructural y su alta estabilidad eléctrica promueve su uso como potenciales elementos sensores para el entrecruzamiento de resinas poliméricas y monitoreo de salud estructural. La caracterización en corriente alterna, surge como una técnica novedosa que proporciona información adicional sobre las componentes de resistencia, inductancia y capacitancia de la FNTC. Debido a sus fuertes relaciones estructura-propiedad y su carácter de sólido poroso, mayores esfuerzos en la síntesis de estos materiales deben concentrarse en controlar mejor las variaciones en la homogeneidad en la estructura y diámetro de la fibra a lo largo de la misma.

APÉNDICES

Apéndice A. Análisis estadístico de la distribución de diámetros de fibras de nanotubos de carbono

Para determinar la distribución continua que mejor se ajustó a los datos de diámetros experimentales medidos a partir de las imágenes SEM (sección 2.3.1) se evaluaron cinco funciones de distribución, Normal, Log-Normal, Weibull de 2 parámetros, Weibull de 3 parámetros y Gamma, cuyas funciones de densidad de probabilidad y ecuaciones de momentos estadísticos de media (μ_e), mediana (μ_n) y moda (μ_o) se presentan en la Tabla A.1.

Tabla A.1 Función de densidad de probabilidad y momentos de las distribuciones evaluadas.

Distribución	Función de densidad de probabilidad	μ_e	μ_n	μ_o
Normal [116,117]	$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]}$	μ	μ	μ
Log-normal [116,117]	$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]}$	$e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}$	e^{μ}	$e^{\mu - \sigma^2}$
Weibull de 2 parámetros [118]	$f(x; \beta, \gamma) = \frac{\gamma}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\gamma-1} e^{\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\gamma\right]}$	$\beta\Gamma\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)$	$\beta (\ln 2)^{\frac{1}{\gamma}}$	$\beta \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
Weibull de 3 parámetros [118]	$f(x; \alpha, \beta, \gamma) = \frac{\gamma}{\beta} \left(\frac{x-\alpha}{\beta}\right)^{\gamma-1} e^{\left[-\left(\frac{x-\alpha}{\beta}\right)^\gamma\right]}$	$\alpha + \beta\Gamma\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)$	$\alpha + \beta (\ln 2)^{\frac{1}{\gamma}}$	$\alpha + \beta \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
Gamma [117]	$f(x; k, \theta) = \frac{1}{\Gamma(k)\theta^k} (x)^{k-1} e^{\left(-\frac{x}{\theta}\right)}$	$k\theta$	-	$\theta (k - 1)$

- μ : factor de ubicación para las distribuciones Normal y Log-normal
- σ : factor de escala para las distribuciones Normal y Log-normal
- β : factor de escala para distribuciones de Weibull de 2 y 3 parámetros
- γ : factor de forma para distribuciones de Weibull de 2 y 3 parámetros
- α : factor de ubicación para distribución de Weibull de 3 parámetros
- k : factor de forma para distribución Gamma
- θ : factor de escala para distribución Gamma

Como se mencionó en la sección 3.1.1, en este trabajo se usó un segundo lote de FNTC (lote B) para la caracterización mecánica dinámica y debido a la fuerte relación estructura-propiedad se calculó el valor esperado de diámetro de esta fibra. Los resultados del análisis estadístico de la distribución de diámetros para esta fibra se presentan en la Fig. A.1.

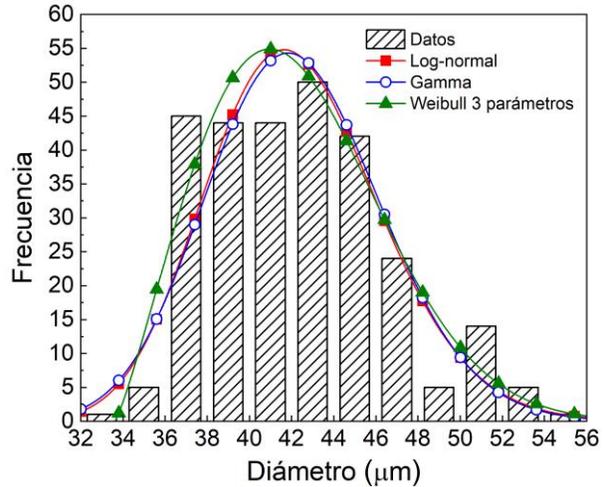
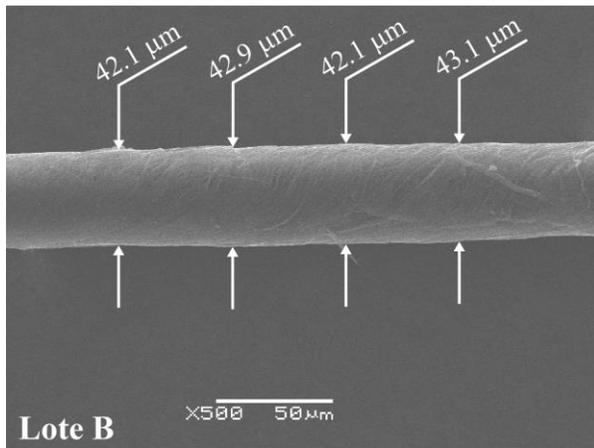


Figura A.1 Análisis estadístico de la distribución de diámetros del lote A de FNTC. a) Mediciones de diámetro en la sección longitudinal de la fibra, b) histograma de distribución de diámetros con curvas de ajuste de las funciones de distribución con menor valor de AD.

De la imagen SEM se observan diferencias en los valores de diámetro a lo largo de la FNTC, ocasionadas por la variabilidad en la velocidad del proceso de hilado durante la obtención de la fibra (Fig. A.1a). Del histograma de distribución de diámetros (Fig. A.1b) se observa que la FNTC exhibió valores de diámetro entre 32 μm y 56 μm , con la mayor parte de los diámetros medidos (~80 %) entre 36 μm y 46 μm . Para esta fibra, la función de distribución de Weibull de 3 parámetros presentó el menor valor de AD (0.96); de su curva de ajuste se observa un ligero corrimiento hacia la izquierda, es decir, hacia valores menores de diámetro. Esta función de distribución generó momentos estadísticos de $\mu_e = 42.3 \mu\text{m}$, $\mu_n = 41.9 \mu\text{m}$, $\mu_o = 41.0 \mu\text{m}$, de acuerdo con las ecuaciones de momentos listadas en la Tabla A.1 y con los parámetros estadísticos descriptivos de las funciones de distribución listados en la Tabla A.2.

Tabla A.2 Valor crítico, valor AD, y parámetros descriptivos de las distribuciones evaluadas.

FNTC	Distribución	V _{Crit}	AD	Parámetros	
A	Weibull de 3 parámetros	1.038 (Rechazado)	4.79	Ubicación (α)	21.1
				Escala (β)	17.9
				Forma (γ)	1.23
	Log-normal	1.035 (Rechazado)	7.89	Ubicación (μ)	3.58
				Escala (σ)	0.33
				Forma (k)	8.94
	Gamma	1.159 (Rechazado)	9.16	Escala (θ)	4.24
				Ubicación (μ)	42.5
	Weibull de 2 parámetros	1.038 (Rechazado)	10.9	Escala (σ)	3.13
				Escala (β)	37.9
Normal	1.035 (Rechazado)	12.5	Forma (γ)	13.1	

B	Weibull de 3 parámetros	1.038 (Aceptado)	0.96	Ubicación (α)	33.6
				Escala (β)	9.75
				Forma (γ)	2.18
	Log-normal	1.035 (Rechazado)	1.75	Ubicación (μ)	3.74
				Escala (σ)	0.10
	Gamma	1.159 (Rechazado)	2.00	Forma (k)	105
				Escala (θ)	0.40
	Weibull de 2 parámetros	1.035 (Rechazado)	2.62	Escala (β)	42.2
				Forma (γ)	4.20
	Normal	1.038 (Rechazado)	6.25	Ubicación (μ)	44.2
Escala (σ)				9.91	

Finalmente, la Tabla A.3 presenta los momentos estadísticos calculados para todas las distribuciones y las diferencias porcentuales con respecto a la media (\bar{x}), mediana ($M_e(x)$) y moda ($M_o(x)$) estadística obtenidas directamente de los diámetros experimentales medidos de esta fibra (42.2 μm , 42.1 μm y 42.8 μm).

Tabla A.3 Momentos estadísticos y diferencias porcentuales con respecto a la media, mediana y moda estadística de las distribuciones evaluadas.

FNTC	Distribución	μ_e (μm)	μ_n (μm)	μ_o (μm)	$\Delta\bar{x}$ (%)	$\Delta M_e(x)$ (%)	$\Delta M_o(x)$ (%)
B	Weibull de 3 parámetros	42.3	41.9	41.0	0.02	0.45	4.36
	Log-normal	42.3	42.1	41.7	0.00	0.00	2.80
	Gamma	42.3	-	41.8	0.00	-	2.36
	Normal	42.3	42.3	42.3	0.00	0.48	1.40
	Weibull de 2 parámetros	42.0	42.6	43.7	0.48	1.33	2.08

De forma general, se observa que las distribuciones evaluadas representaron adecuadamente el parámetro de \bar{x} (diferencias menores a 0.48 %). Sin embargo, estas funciones de distribución no reprodujeron fielmente los parámetros de $M_e(x)$ y $M_o(x)$, donde se presentaron diferencias de hasta 1.33 % y 4.36 %, respectivamente.

Apéndice B. Efecto de la humedad en la distribución de diámetros de fibras de nanotubos de carbono

Se realizó un estudio para determinar la posible influencia de la humedad adsorbida por la fibra en el diámetro de estas; esto principalmente por la particular sensibilidad de los módulos elástico y viscoso al valor del diámetro. Para ello, se compararon mediciones de diámetro de fibras con y sin un tratamiento de secado intenso. Para ello se determinó la función de distribución obtenida con base en 280 mediciones de diámetro obtenidas a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido para fibras sin secar. Posteriormente, se adquirieron 160 mediciones de diámetros de muestras que fueron secadas en un horno de convección durante 2 h a 60°C, con el fin de eliminar la humedad sin modificarlas. Los valores de diámetro medidos de forma posterior al secado se compararon con la función de distribución obtenida para las fibras sin secar. La Fig. B.1 presenta el histograma y el ajuste de curva de distribución encontrada para este lote de fibra sin secar; se agregaron los triángulos azules que representan los valores medidos para las fibras secas. Se encontró que, aunque los diámetros de la fibra secada muestran una ligera tendencia hacia valores menores (25-45 μm), todos los valores de diámetro medidos para las fibras secas se encontraron dentro de la función de distribución que describe el diámetro de este lote de fibra previa al secado. Además, los ensayos mecánicos y dinámico-mecánicos previamente efectuados no son posibles de realizar con humedad controlada, por lo que el uso de un diámetro de una fibra secada no sería representativo de los experimentos. Con este experimento se pudo determinar que no existe un efecto significativo de la humedad en el diámetro de fibras de nanotubos de carbono.

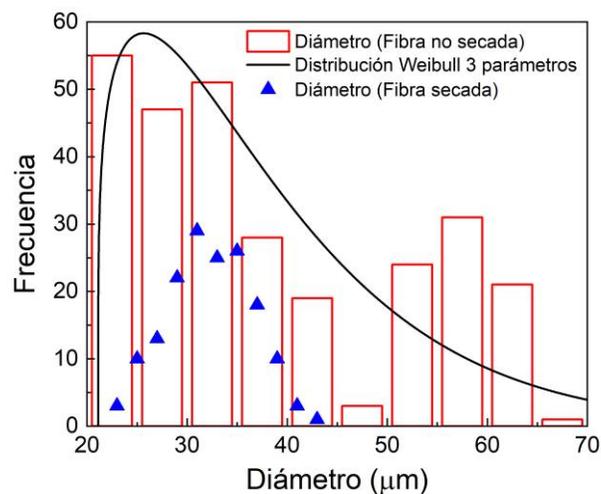


Figura B.1 Comparación de diámetros de fibras de nanotubos de carbono sin secar (barras) y con tratamiento de secado (triángulos azules).

Apéndice C. Desplazamiento de banda Raman como función de la deformación en sistema modelo (Fibra de Twaron)

Inicialmente se trabajó con una fibra de aramida para correlacionar el desplazamiento de las bandas Raman con la deformación aplicada a la fibra. La fibra de aramida (Twaron) se tomó como sistema modelo ya que estudios previos han reportado desplazamientos considerables de ciertas bandas de su espectro Raman ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}/\%$) al ser deformadas. Los resultados de los experimentos realizados con las fibras de Twaron se presentan en la Fig. C.1.

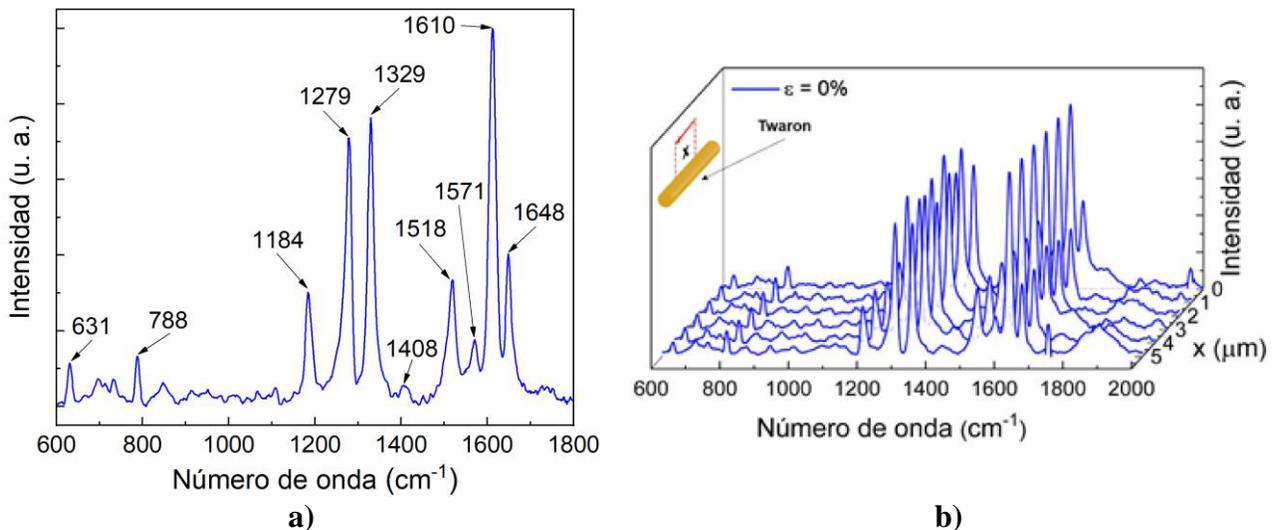


Figura C.1 Espectro Raman de fibra de aramida (Twaron). a) Análisis de punto con bandas características, b) análisis de línea sobre una longitud de 5 μm .

El espectro Raman de la fibra de Twaron muestra 9 bandas características localizadas en 631, 788, 1184, 1279, 1329, 1408, 1518, 1571, 1610 y 1648 cm^{-1} (Fig. C.1a). Estas bandas se relacionan con los estiramientos de los enlaces C-C o C=C (631, 788, 1184, 1279, 1329, 1518 y 1610 cm^{-1}) [100,119], así como a la flexión y estiramiento de los enlaces amida (1571 y 1648 cm^{-1}) [100,119]. De igual forma, algunas de estas bandas se pueden relacionar con el estiramiento de los enlaces C-O (1184 cm^{-1}) y CH_2 (1329 cm^{-1}) de las moléculas de aramida. La Fig. C.1b presenta el barrido de línea de 5 μm realizado para calcular la variabilidad en la posición de las bandas Raman de la fibra. De esta figura, se observa que el Twaron posee una composición química homogénea y una composición estructural altamente uniforme, ya que no es posible apreciar diferencias importantes ni en la posición ni en la intensidad de sus picos. De igual forma, de este análisis se determinó que la variabilidad máxima para la posición de un pico fue de 0.15 cm^{-1} , por lo que cualquier desplazamiento mayor a este número puede ser considerado como un desplazamiento de banda causado por la deformación. Los resultados de la cuantificación de desplazamientos de la banda

Raman ubicada a 1610 cm^{-1} como función de la deformación unitaria aplicada (ε) se presentan en la Fig. C.2.

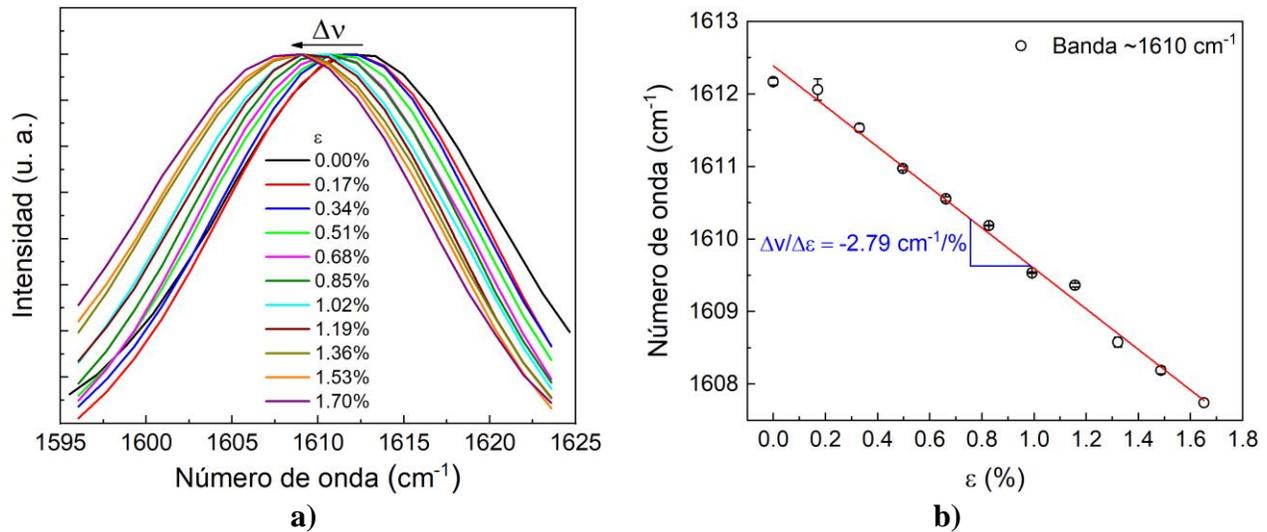


Figura C.2 Correlación del espectro Raman con la deformación de la fibra de Twaron.
a) Desplazamiento de la banda 1610 cm^{-1} , b) desplazamiento de la banda en función de la deformación aplicada.

La Fig. C.2a presenta la banda $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ que exhibe un gran desplazamiento al deformar a tensión la fibra, observándose que para cada nivel de deformación aplicado ($\Delta\varepsilon$), la posición del pico presenta desplazamientos ($\Delta\nu$) hacia menores valores de número de onda. Estos desplazamientos están asociados con los estiramientos de los enlaces C-C y C-O, así como a la flexión en el plano de los enlaces C-H de las cadenas de la fibra de aramida. La Fig. C.2b presenta el valor promedio de la posición de la banda Raman para cada nivel de deformación; la sensibilidad del número de onda de la banda Raman por unidad de deformación ($d\Delta\nu/d\varepsilon$) es la pendiente del ajuste lineal de la curva y en el presente trabajo es de $-2.79\text{ cm}^{-1}/\%$. Este valor es similar a lo reportado para fibras de ingeniería como la aramida (entre -2.1 y $-5.2\text{ cm}^{-1}/\%$) [61,62,120] y FC (-7.0 y $-21.3\text{ cm}^{-1}/\%$) [63,64,71]. Esta sensibilidad a la deformación es asociada al alto grado de alineamiento de las cadenas poliméricas (alta cristalinidad) en la dirección longitudinal de la fibra, lo cual propicia una deformación directa de los enlaces C-C de las moléculas cuando la deformación es aplicada [61].

REFERENCIAS

- [1] A. Mikhilchan, J.J. Vilatela. A perspective on high-performance CNT fibres for structural composites, *Carbon*. 150, 191–215, 2019.
- [2] H. Zhao, Y. Zhang, P.D. Bradford, Q. Zhou, Q. Jia, F.G. Yuan, Y. Zhu. Carbon nanotube yarn strain sensors, *Nanotechnology*. 21, 1–5, 2010.
- [3] A. Lekawa-Raus, K.K.K. Koziol, A.H. Windle. Piezoresistive effect in carbon nanotube fibers, *ACS Nano*. 8, 11214–11224, 2014.
- [4] A. Abu Obaid, D. Heider, J.W. Gillespie. Investigation of electro-mechanical behavior of carbon nanotube yarns during tensile loading, *Carbon*. 93, 731–741, 2015.
- [5] J.C. Anike, K. Belay, J.L. Abot. Effect of twist on the electromechanical properties of carbon nanotube yarns, *Carbon*. 142, 491–503, 2019.
- [6] D.Y. Jeon, H. Kim, M.W. Lee, S.J. Park, G.T. Kim. Piezo-impedance response of carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites, *APL Mater*. 7, 1–5, 2019.
- [7] F. Léonard, J. Stein, C. Soutis, P.J. Withers. The quantification of impact damage distribution in composite laminates by analysis of X-ray computed tomograms, *Compos. Sci. Technol*. 152, 139–148, 2017.
- [8] Y. Abou Msallem, F. Jacquemin, N. Boyard, A. Poitou, D. Delaunay, S. Chatel. Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf*. 41, 108–115, 2010.
- [9] C. Billotte, F.M. Bernard, E. Ruiz. Chemical shrinkage and thermomechanical characterization of an epoxy resin during cure by a novel in situ measurement method, *Eur. Polym. J*. 49, 3548–3560, 2013.
- [10] Q. Zhu, P.H. Geubelle, M. Li, C.L. Tucker. Dimensional accuracy of thermoset composites: Simulation of process-induced residual stresses, *J. Compos. Mater*. 35, 2171–2205, 2001.
- [11] C. Li, K. Potter, M.R. Wisnom, G. Stringer. In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method, *Compos. Sci. Technol*. 64, 55–64, 2004.
- [12] N. Zobeiry, R. Vaziri, A. Poursartip. Computationally efficient pseudo-viscoelastic models for evaluation of residual stresses in thermoset polymer composites during cure, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf*. 41, 247–256, 2010.

- [13] M.M. Shokrieh. Residual stresses in composite materials, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2013.
- [14] A.R. Ghasemi, M. Mohammadi-Fesharaki. Influence of different parameters on cured shapes and residual stresses of unsymmetric composite laminate reinforced by multi-wall carbon nanotubes, *Polym. Bull.* 76, 5751–5771, 2019.
- [15] X. Wang, D.D.L. Chung. Electromechanical behavior of carbon fiber, *Carbon.* 35, 706–709, 1997.
- [16] K. Schulte, C. Baron. Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements, *Compos. Sci. Technol.* 36, 63–76, 1989.
- [17] J.C. Abry, S. Bochart, A. Chateauminois, M. Salvia, G. Giraud. In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements, *Compos. Sci. Technol.* 59, 925–935, 1999.
- [18] D. D. L. Chung. Structural health monitoring by electrical resistance measurement, *Smart Mater. Struct.* 10, 624–636, 2001.
- [19] P.J.F. Harris. Carbon nanotube composites, *Int. Mater. Rev.* 49, 31–43, 2004.
- [20] W. Lu, M. Zu, J.H. Byun, B.S. Kim, T.W. Chou. State of the art of carbon nanotube fibers: Opportunities and challenges, *Adv. Mater.* 24, 1805–1833, 2012.
- [21] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61, 1899–1912, 2001.
- [22] M.T. Byrne, Y.K. Gun'ko. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Adv. Mater.* 22, 1672–1688, 2010.
- [23] R.H. Baughman. Carbon Nanotubes — the Route Toward, *Science.* 297, 787–792, 2002.
- [24] R. Rafiee. Carbon Nanotube-Reinforced Polymers. From Nanoscale To Macroscale, Elsevier, Philadelphia, 2017.
- [25] X. Zhang, Q. Li, Y. Tu, Y. Li, J.Y. Coulter, L. Zheng, Y. Zhao, Q. Jia, D.E. Peterson, Y. Zhu. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays, *Small.* 3, 244–248, 2007.
- [26] S. Zhang, K.K.K. Koziol, I.A. Kinloch, A.H. Windle. Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet spinning, *Small.* 4, 1217–1222, 2008.
- [27] V. Reguero, B. Alemán, B. Mas, J.J. Vilatela. Controlling Carbon Nanotube Type in Macroscopic Fibers Synthesized by the Direct Spinning Process, *Chem. Mater.* 26, 3550–

3557, 2014.

- [28] J.J. Vilatela, R. Khare, A.H. Windle. The hierarchical structure and properties of multifunctional carbon nanotube fibre composites, *Carbon*. 50, 1227–1234, 2012.
- [29] J. Zhao, F. Wang, X. Zhang, L. Liang, X. Yang, Q. Li, X. Zhang. Vibration Damping of Carbon Nanotube Assembly Materials, *Adv. Eng. Mater.* 20, 1–13, 2018.
- [30] J.C. Fernández-Toribio, A. Íñiguez-Rábago, J. Vilà, C. González, Á. Ridruejo, J.J. Vilatela. A Composite Fabrication Sensor Based on Electrochemical Doping of Carbon Nanotube Yarns, *Adv. Funct. Mater.* 26, 7139–7147, 2016.
- [31] A. Balam, M. Cen-Puc, O. Rodríguez-Uicab, J.L. Abot, F. Avilés. Cyclic Thermoresistivity of Freestanding and Polymer Embedded Carbon Nanotube Yarns, *Adv. Eng. Mater.* 22, 1–8, 2020.
- [32] X. Zhang, W. Lu, G. Zhou, Q. Li. Understanding the Mechanical and Conductive Properties of Carbon Nanotube Fibers for Smart Electronics, *Adv. Mater.* 32, 1–21, 2020.
- [33] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailier, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*. 290, 1331–1334, 2000.
- [34] N. Behabtu, C.C. Young, D.E. Tsentalovich, O. Kleinerman, X. Wang, A.W.K. Ma, E.A. Bengio, R.F. Ter Waarbeek, J.J. De Jong, R.E. Hoogerwerf, S.B. Fairchild, J.B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M.J. Otto, M. Pasquali. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity, *Science*. 339, 182–186, 2013.
- [35] J. Kaili, L. Qunqing, F. Shoushan. Spinning continuous carbon nanotube yarns, *Nature*. 419, 801, 2002.
- [36] M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, *Science*. 306, 1358–1361, 2004.
- [37] X.H. Zhong, Y.L. Li, Y.K. Liu, X.H. Qiao, Y. Feng, J. Liang, J. Jin, L. Zhu, F. Hou, J.Y. Li. Continuous multilayered carbon nanotube yarns, *Adv. Mater.* 22, 692–696, 2010.
- [38] Y.L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis, *Science*. 304, 276–278, 2004.
- [39] M. Miao. Carbon Nanotube Fibers and Yarns. Production, Properties and Applications in Smart Textiles, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2019.

- [40] A.S. Wu, T.W. Chou. Carbon nanotube fibers for advanced composites, *Mater. Today*. 15, 302–310, 2012.
- [41] C. Jayasinghe, S. Chakrabarti, M.J. Schulz, V. Shanov. Spinning yarn from long carbon nanotube arrays, *J. Mater. Res.* 26, 645–651, 2011.
- [42] Y. Zhang, L. Zheng, G. Sun, Z. Zhan, K. Liao. Failure mechanisms of carbon nanotube fibers under different strain rates, *Carbon*. 50, 2887–2893, 2012.
- [43] K. Sugano, M. Kurata, H. Kawada. Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials, *Carbon*. 78, 356–365, 2014.
- [44] M. Miao. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns, *Carbon*. 49, 3755–3761, 2011.
- [45] A. Can-Ortiz, J.L. Abot, F. Avilés. Electrical characterization of carbon-based fibers and their application for sensing relaxation-induced piezoresistivity in polymer composites, *Carbon*. 145, 119–130, 2019.
- [46] T.W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation, *Nature*. 405, 769–772, 2000.
- [47] D.D.L. Chung. A critical review of piezoresistivity and its application in electrical-resistance-based strain sensing, *J. Mater. Sci.* 55, 15367–15396, 2020.
- [48] J.L. Abot, T. Alesh, K. Belay. Strain dependence of electrical resistance in carbon nanotube yarns, *Carbon*. 70, 95–102, 2014.
- [49] J.C. Anike, A. Bajar, J.L. Abot. Time-Dependent Effects on the Coupled Mechanical-Electrical Response of Carbon Nanotube Yarns under Tensile Loading, *J. Carbon Res.* 2, 1–13, 2016.
- [50] Q.S. Yang, D.L.L. Xia-Liu. Experimental investigation of resistance-strain behavior of carbon nanotube fibers and yarns under single and cyclic loads, *Mater. Res. Express*. 6, 025021, 2019.
- [51] W. Brostow, S.H. Goodman, J. Wahrmund. Epoxies, in: *Handb. Thermoset Plast.*, William Andrew Publishing, Norwich, 2013.
- [52] J. Hodgkin. Thermosets : Epoxies and Polyesters, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Pergamon Press, Londres, 2001.
- [53] C.D. Han, K.W. Lem. Curing Kinetics of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins,

- in: *Chermorheology Thermosetting Polym.*, American Chemical Society, Washington, 1983.
- [54] Q. Guo. *Thermosets. Structure, properties and applications*, Elsevier, Cambridge, 2012.
- [55] L. Khoun, R. De Oliveira, V. Michaud, P. Hubert. Investigation of process-induced strains development by fibre Bragg grating sensors in resin transfer moulded composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42, 274–282, 2011.
- [56] T.R. Watkins, G.S. Schaker, M.J. Lance. *Residual Stress Measurements*, in: *Compr. Mater. Process.*, Elsevier, Londres, 2012: pp. 113–134.
- [57] A.M. Korsunsky. *Residual Stress “Measurement,”* in: *A Teach. Essay Residual Stress. Eig.*, Butterworth-Heinemann Inc, Woburn, 2017: pp. 93–107.
- [58] G.S. Schajer. *Practical Residual Stress Measurement Methods*, John Wiley & Sons Inc, Nueva York, 2013.
- [59] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, A. Beukers. Residual stresses in thermoplastic composites- A study of the literature-Part II: Experimental techniques, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38, 651–665, 2007.
- [60] B.P. Arjyal, C. Galiotis, S.L. Ogin, R.D. Whittingham. Monitoring local strains in cracked cross-ply composites using an embedded aramid fibre strain sensor, *J. Mater. Sci.* 33, 2745–2750, 1998.
- [61] R.J. Young, D. Lu, R.J. Day, W.F. Knoff, H.A. Davis. Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres, *J. Mater. Sci.* 27, 5431–5440, 1992.
- [62] W.Y. Yeh, R.J. Young. Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres, *Polymer.* 40, 857–870, 1999.
- [63] I.M. Robinson, M. Zakikhani, R.J. Day, R.J. Young, C. Galiotis. Strain dependence of the Raman frequencies for different types of carbon fibres, *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 1212–1214, 1987.
- [64] C. Galiotis, D.N. Batchelder. Strain dependences of the first- and second-order Raman spectra of carbon fibres, *J. Mater. Sci. Lett.* 7, 545–547, 1988.
- [65] R.J. Young, R.J. Day. Application of Raman microscopy to the analysis of high modulus polymer fibres and composites, *Br. Polym. J.* 21, 17–21, 1989.
- [66] J.J. Vilatela, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young, A.H. Windle. Structure of and stress transfer in fibres spun from carbon nanotubes produced by chemical vapour deposition,

- Carbon*. 49, 4149–4158, 2011.
- [67] D.D.L. Chung. Fibrous Composite Interfaces Studied by Electrical Resistance Measurement, *Adv. Eng. Mater.* 2, 788–796, 2000.
- [68] A.S. Crasto, R.Y. Kim. Using Carbon Fiber Piezoresistivity to Measure Residual Stresses in Composites, *Smart Mater. Struct.* 162–173, n.d.
- [69] D.D.L. Chung. Thermal analysis of carbon fiber polymer-matrix composites by electrical resistance measurement, *Thermochim. Acta.* 364, 121–132, 2000.
- [70] S. Lu, D. Chen, X. Wang, J. Shao, K. Ma, L. Zhang, S. Araby, Q. Meng. Real-time cure behaviour monitoring of polymer composites using a highly flexible and sensitive CNT buckypaper sensor, *Compos. Sci. Technol.* 152, 181–189, 2017.
- [71] N. Kalashnyk, E. Faulques, J. Schjødt-Thomsen, L.R. Jensen, J.C.M. Rauhe, R. Pyrz. Strain sensing in single carbon fiber epoxy composites by simultaneous in-situ Raman and piezoresistance measurements, *Carbon*. 109, 124–130, 2016.
- [72] O. Rodríguez-Uicab, I. Guay, J.L. Abot, F. Avilés. Effect of polymer viscosity and polymerization kinetics on the electrical response of carbon nanotube yarn/vinyl ester monofilament composites, *Polymers*. 13, 1–17, 2021.
- [73] Y. Dodge. The Concise Encyclopedia of Statistics, Springer, Nueva York, 2010.
- [74] R.B. D’Agostino, M.A. Stephens. Goodness-of-Fit Techniques, Marcel Dekker Inc, Boca Raton, 1986.
- [75] L. Jäntschi, S.D. Bolboacă. Computation of probability associated with Anderson-Darling statistic, *Mathematics*. 6, 2018.
- [76] A.R. Bunsell. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres, Elsevier, Cambridge, 2018.
- [77] C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter, *Carbon*. 48, 2994–2996, 2010.
- [78] R.J. Day, I.M. Robinson, M. Zakikhani, R.J. Young. Raman spectroscopy of stressed high modulus poly(p-phenylene benzobisthiazole) fibres, *Polymer*. 28, 1833–1840, 1987.
- [79] L.A. Carlsson, D.F. Adams, R.B. Pipes. Experimental Characterization of Advanced Composite Materials, CRC Press Inc, Boca Raton, 2014.
- [80] ASTM International. Standard Test Method for Tensile Strength and Young ’ s Modulus for High-Modulus, *System*. 75, 1–5, 1989.

- [81] O. Rodríguez-Uicab, J.L. Abot, F. Avilés. Electrical resistance sensing of epoxy curing using an embedded carbon nanotube yarn, *Sensors*. *20*, 1–17, 2020.
- [82] M. Miao. Carbon Nanotube Fibers and Yarns, Elsevier, Cambridge, 2019.
- [83] M. Miao, J. McDonnell, L. Vuckovic, S.C. Hawkins. Poisson's ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns, *Carbon*. *48*, 2802–2811, 2010.
- [84] J.J. Vilatela, A.H. Windle. Yarn-like carbon nanotube fibers, *Adv. Mater.* *22*, 4959–4963, 2010.
- [85] R.J. Mora, J.J. Vilatela, A.H. Windle. Properties of composites of carbon nanotube fibres, *Compos. Sci. Technol.* *69*, 1558–1563, 2009.
- [86] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon*. *47*, 2970–2975, 2009.
- [87] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*. *46*, 833–840, 2008.
- [88] R. Schönfelder, F. Avilés, A. Bachmatiuk, J. V. Cauich-Rodríguez, M. Knupfer, B. Büchner, M.H. Rummeli. On the merits of Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis to assess carbon nanotube structural modifications, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* *106*, 843–852, 2012.
- [89] S. Santangelo, M. Lanza, C. Milone. Evaluation of the Overall Crystalline Quality of Amorphous Carbon, *J. Phys. Chem. C*. *117*, 4815–4823, 2013.
- [90] E.G. Uc-Cayetano, F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, R. Schönfelder, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, F. Rubio, M.P. Gutiérrez-Amador, G.J. Cruz. Influence of nanotube physicochemical properties on the decoration of multiwall carbon nanotubes with magnetic particles, *J. Nanoparticle Res.* *16*, 2192–2204, 2014.
- [91] E.C. Igbokwe, M.O. Daramola, S.E. Iyuke. Production of carbon nanotube yarns via floating catalyst chemical vapor deposition: Effect of synthesis temperature on electrical conductivity, *Results Phys.* *15*, 102705, 2019.
- [92] G.E. Begtrup, K.G. Ray, B.M. Kessler, T.D. Yuzvinsky, H. Garcia, A. Zettl. Extreme thermal stability of carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi*. *244*, 3960–3963, 2007.
- [93] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G.F. Dresselhaus. Raman Spectroscopy in Graphene

Related Systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

- [94] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8, 235–246, 2013.
- [95] F. Avilés, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, O. Rodríguez-Uicab, J.J. Ku-Herrera, S. Duarte-Aranda, J. Uribe-Calderon, P.I. Gonzalez-Chi, L. Arronche, V. La Saponara. Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 27, 92–103, 2016.
- [96] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473, 51–87, 2009.
- [97] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, *Carbon.* 44, 2202–2211, 2006.
- [98] Q. Li, Y. Li, X. Zhang, S.B. Chikkannanavar, Y. Zhao, A.M. Dangelewicz, L. Zheng, S.K. Doorn, Q. Jia, D.E. Peterson, P.N. Arendt, Y. Zhu. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers, *Adv. Mater.* 19, 3358–3363, 2007.
- [99] S.B. Cronin, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, M.S. Dresselhaus, M. Tinkham. Measuring the uniaxial strain of individual single-wall carbon nanotubes: Resonance Raman spectra of atomic-force-microscope modified single-wall nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 93, 14–17, 2004.
- [100] L. Penn, F. Milanovich. Raman spectroscopy of Kevlar 49 fibre, *Polymer.* 20, 31–36, 1979.
- [101] J. Zhao, X. Zhang, Z. Pan, Q. Li. Wide-Range Tunable Dynamic Property of Carbon-Nanotube-Based Fibers, *Adv. Mater. Interfaces.* 2, 1–6, 2015.
- [102] A.S. Wu, X. Nie, M.C. Hudspeth, W.W. Chen, T.W. Chou, D.S. Lashmore, M.W. Schauer, E. Tolle, J. Rioux. Strain rate-dependent tensile properties and dynamic electromechanical response of carbon nanotube fibers, *Carbon.* 50, 3876–3881, 2012.
- [103] A.M. Beese, X. Wei, S. Sarkar, R. Ramachandramoorthy, M.R. Roenbeck, A. Moravsky, M. Ford, F. Yavari, D.T. Keane, R.O. Loutfy, S.B.T. Nguyen, H.D. Espinosa. Key factors limiting carbon nanotube yarn strength: Exploring processing-structure-property relationships, *ACS Nano.* 8, 11454–11466, 2014.
- [104] Y. Jung, Y.S. Cho, J.W. Lee, J.Y. Oh, C.R. Park. How can we make carbon nanotube yarn

- stronger?, *Compos. Sci. Technol.* *166*, 95–108, 2018.
- [105] J. Jia, J. Zhao, G. Xu, J. Di, Z. Yong, Y. Tao, C. Fang, Z. Zhang, X. Zhang, L. Zheng, Q. Li. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes, *Carbon.* *49*, 1333–1339, 2011.
- [106] A. Ramos, S.H. Pezzin, H.D. Farias, D. Becker, R.H. Bello, L.A.F. Coelho. Conductivity analysis of epoxy/carbon nanotubes composites by dipole relaxation and hopping models, *Phys. B Condens. Matter.* *499*, 57–63, 2016.
- [107] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras, N. Kouloumbi. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems, *J. Mater. Sci.* *33*, 2027–2037, 1998.
- [108] H. Sun, H. Zhang, S. Liu, N. Ning, L. Zhang, M. Tian, Y. Wang. Interfacial polarization and dielectric properties of aligned carbon nanotubes/polymer composites: The role of molecular polarity, *Compos. Sci. Technol.* *154*, 145–153, 2018.
- [109] P.G. Collins, M.S. Fuhrer, A. Zettl. 1/F Noise in Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* *76*, 894–896, 2000.
- [110] Y.M. Lin, P. Avouris. Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices, *Nano Lett.* *8*, 2119–2125, 2008.
- [111] G. Xu, J. Zhao, S. Li, X. Zhang, Z. Yong, Q. Li. Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers, *Nanoscale.* *3*, 4215–4219, 2011.
- [112] J. Zhao, Q. Li, B. Gao, X. Wang, J. Zou, S. Cong, X. Zhang, Z. Pan, Q. Li. Vibration-assisted infiltration of nano-compounds to strengthen and functionalize carbon nanotube fibers, *Carbon.* *101*, 114–119, 2016.
- [113] J. Terrones, J.A. Elliott, J.J. Vilatela, A.H. Windle. Electric field-modulated non-ohmic behavior of carbon nanotube fibers in polar liquids, *ACS Nano.* *8*, 8497–8504, 2014.
- [114] J.C. Dyre, T.B. Schrøder. Universality of ac conduction in disordered solids, *Phys. Rev. Lett.* *72*, 873–892, 2000.
- [115] N.M. Barkoula, B. Alcock, N.O. Cabrera, T. Peijs. Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene, *Polym. Polym. Compos.* *16*, 101–113, 2008.
- [116] K. Bury. *Statistical Distributions in Engineering*, Cambridge University Press, Cambridge, 2012.

- [117] K. Krishnamoorthy. Handbook of statistical distributions with applications, Taylor & Francis Inc, Portland, 2015.
- [118] H. Rinne. The Weibull distribution. A Handbook, Taylor & Francis Inc, Boca Raton, 2008.
- [119] S.M. Shebanov, I.K. Novikov, A. V. Pavlikov, O.B. Anańin, I.A. Gerasimov. IR and Raman Spectra of Modern Aramid Fibers, *Fibre Chem.* 48, 158–164, 2016.
- [120] R.J. Day, J. V. Cauch Rodriguez. Investigation of the micromechanics of the microbond test, *Compos. Sci. Technol.* 58, 907–914, 1998.